

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + Beibehaltung von Google-Markenelementen Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com/durchsuchen.

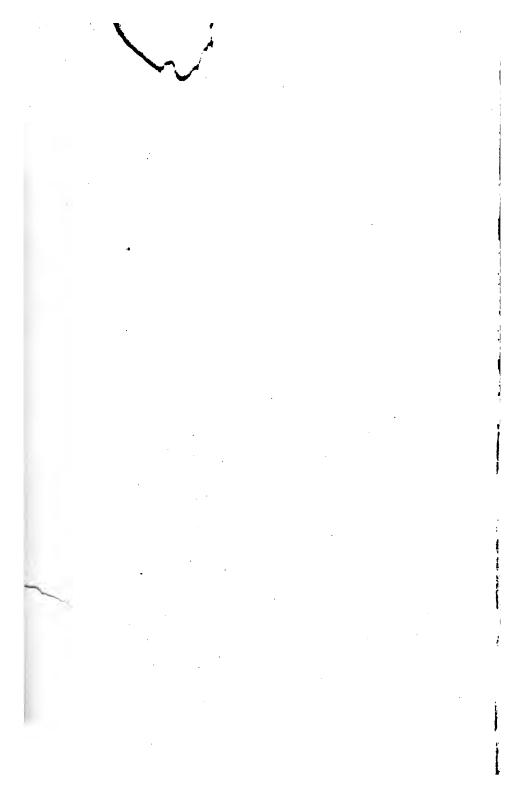


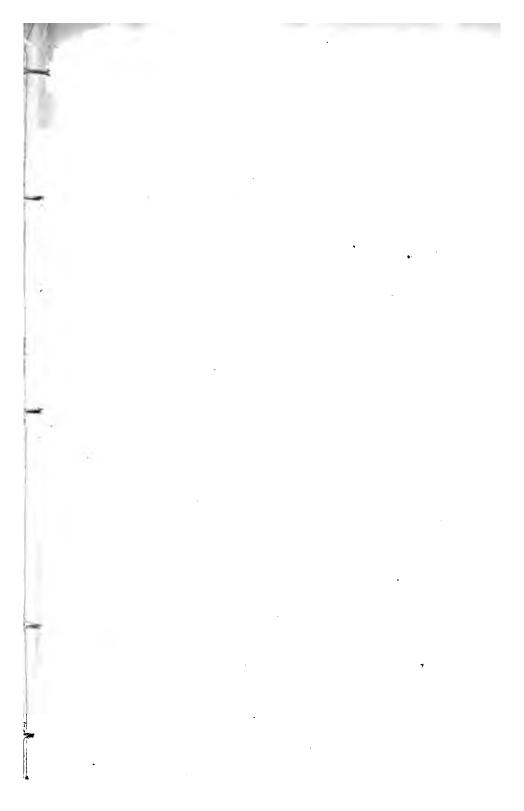
Chemistry Library

1

A89

2.211





ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

Von

E. Reichardt.

IV. Jahrgang, VIII. Band.

 $\label{localization} \mbox{Im Selbstverlage des Vereins.}$ In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S. 1877.

22026

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Dritte Reihe, XI. Band. Der ganzen Folge CCXI. Band.

Herausgegeben

vom

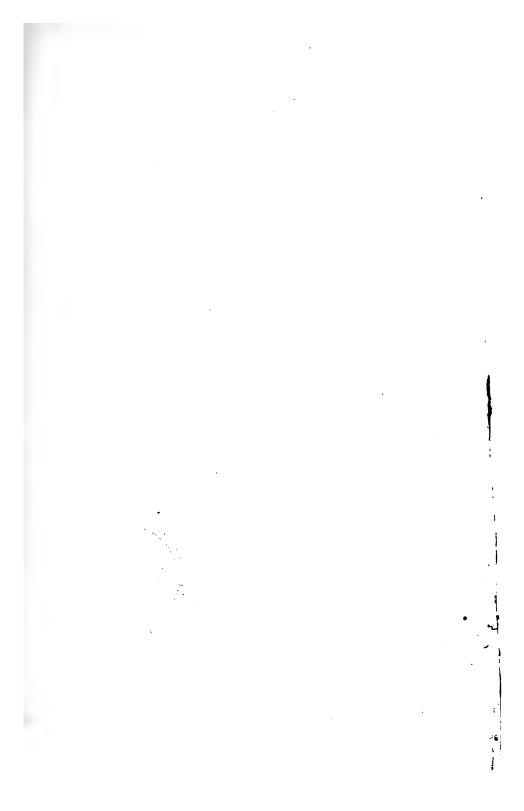
Directorium des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

E. Reichardt.

56. Jahrgang.

 $\label{thm:commission} \mbox{Im Selbstverlage des Vereins.}$ In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S. $18\,7\,7.$



ARCHIV DER PHARMACIE.

8. Band, 1. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Untersuchung der Brunnenwässer des Herzogthums Meiningen.

Von A. v. Lösecke in Hildburghausen.

Bevor ich im Frühjahre 1875 damit begann, die Trinkwässer des Herzogthums Meiningen in sanitätlicher Beziehung zu untersuchen, war ich mir darüber klar geworden, dass bei der voraussichtlich sehr grossen Anzahl von Brunnen, die sich nach meiner ungefähren Berechnung auf viele Hunderte belaufen musste, eine quantitative Prüfung eines jeden Wassers auf alle Bestandtheile eine gar zu weit sich hinausziehende Arbeit sein werde.

Ausgehend von dem Gedanken, dass es bei sanitätspolizeilichen Untersuchungen von Wasser nicht darauf ankomme, zu erfahren, in welcher Menge alle Bestandtheile vorhanden sind, wenn sie in einer die vorgeschriebenen oder allgemein als erlaubt angenommenen Grenzen nicht oder wenigstens nicht wesentlich überschreitenden Quantität sich vorfinden, musste ich eine Methode befolgen, nach welcher die Prüfung für gedachten Zweck hinreichend genau und rasch von Statten ging. In welcher Weise ich dabei verfuhr, will ich in Folgendem zeigen.

Die Bestandtheile des Wassers, auf welche man Rücksicht zu nehmen hat, sind organische Substanz, Kalk, Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak; in seltenen Fällen Schwefelwasserstoff, Eisen u. a.

Was die organische Substanz betrifft, so macht eine genaue Bestimmung kaum mehr Mühe als eine annähernde und desshalb ist sie bei den vorliegenden Untersuchungen immer quantitativ festgestellt.

Die Bestimmung aller übrigen Körper geschah in der Regel mit Zuhülfenahme von reinem Wasser, in welchem genau soviel von den betreffenden Salzen aufgelöst war, als das bekannte Wiener Gutachten zulässt. Für solche Lösungen wählte ich die Bezeichnung: Controlwasser, man eine Probe solchen Controlwassers einerseits und des zu untersuchenden Wassers andrerseits mit dem entsprechenden Reagens und vergleicht die entstandenen Reactionen mit einander, so bemerkt man ohne Schwierigkeit, ob die eine oder die andere schwächer oder stärker ausgefallen ist. Auf solche Weise überzeugt man sich leicht, ob der Körper nur in erlaubter oder mehr oder weniger grösserer Menge vorhanden ist. Erschien die Reaction im Wasser schwächer als im Controlwasser, so bezeichnete ich den Gehalt mit dem Ausdrucke "Spur", kam sie dem des letzteren etwa gleich, so mit "starke Spur" und war sie merklich stärker, so hiess es "sehr starke Spur." Nur bei übermässig stärkerer Reaction wurde zur quantitativen Bestimmung geschritten, so namentlich beim Kalk, bei der Salpetersäure, Schwefelsäure und beim Chlor.

Ganz genaue Resultate werden auf die oben angegebene Weise natürlich nicht erzielt; ich halte sie für gedachten Zweck auch für überflüssig, denn wenn man sich überzeugt hat, dass der eine oder andere Bestandtheil oder gar mehrere in nicht gestatteter Menge vorhanden sind, so ist das ausreichend und um so mehr, wenn man annähernd sagen kann, um wieviel etwa die Grenze überschritten wird. Findet man beispielsweise durch die intensivere Reaction den Gehalt an salpetriger oder Salpetersäure in 100000 Th. über 5, 10 oder 20, so ist es ja, da das Wasser so wie so verworfen werden muss, gleichgültig zu wissen, ob ganz genau 5, 10 oder 20 Th. oder etwa 6, 12, 22 u. s. w. vorhanden sind.

Derartige, den Gehalt der Substanzen annähernd richtig bezeichnende, Reactionen sind eine grosse Erleichterung und zwar für alle Körper, deren quantitative Bestimmung man nicht durch Titriren, wie beim Chlor, direct und rasch fertig bringt.

Die Methode giebt im Allgemeinen befriedigende Resultate und möchte für umfangreiche Untersuchungen von einer Hand die einzig mögliche sein.

Es freut mich, erwähnen zu können, dass ich mit meiner Ansicht über den Werth der annähernden Bestimmung der Bestandtheile nicht allein dastehe. Sanitätsrath Dr. M. Böhr empfiehlt in seiner Abhandlung: "Eine vereinfachte Methode der chemischen Trinkwasser - Untersuchung", welche mir kurz vor Beendigung meiner Arbeit in der Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medicin von Dr. H. Eulenberg XXV, 2. 1876 zu Gesichte kam, einen ganz ähnlichen Weg. solche Untersuchungsweise hauptsächlich veröffentlicht eine für Aerzte, welche in dieser Weise ein annähernd richtiges Bild von der Beschaffenheit des Wassers sich zu verschaffen im Stande sind, und zwar rasch und ohne Verzug, was in vielen Fällen von grosser Wichtigkeit sein wird. Aber auch der Apotheker und Chemiker kann sich der Methode bedienen und dadurch viel Zeit und Arbeit sparen.

Das Untersuchungsverfahren soll nun in Folgendem näher angegeben werden.

1) Organische Substanz. Grenze 5,00 in 100000.

Die Bestimmung geschah genau nach dem Verfahren, wie es in Prof. Dr. Reichardt's "Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers" angegeben ist. Trafen, was häufig der Fall war, umfangreiche Sendungen zu gleicher Zeit ein, so wurde die Prüfung auf organische Stoffe stets zuerst vorgenommen, damit nicht etwa weitere Veränderungen im Wasser vor sich gehen konnten. Bei zweckmässiger Kochvorrichtung kann man gleich mehrere Proben in Arbeit nehmen und so innerhalb verhältnissmässig kurzer Zeit eine erkleckliche An-

4 A. v. Lösecke, Untersuch. d. Brunnenwässer d. Herzogth. Meiningen.

zahl fertig bringen. Es empfiehlt sich, die Chamäleonlösung in blauen Flaschen aufzubewahren, da sie sich darin ziemlich lange unverändert hält und besser als in weissen oder grünen. Die Oxalsäurelösung muss öfters auf ihren Gehalt geprüft, ev. neu hergestellt werden, weil sie sich allmählig zersetzt und nicht mehr der ursprünglichen Menge Chamäleonlösung entspricht.

2) Kalk.

Grenze 18,0 in 100000.

Die Bestimmung geschieht durch Vergleichung der Reaction des Wassers mit der eines Controlwassers, welches in folgender Weise hergestellt wird. Man löst 3,56 g. geschmolzenes Chlorcalcium entsprechend 1,80 Kalk in 1 Liter reinen Wassers und verdünnt hiervon 100 C.C. mit 900 C.C. Wasser, so dass man wieder 1 Liter erhält. Dieses enthält demnach 0,356 Chlorcalcium entsprechend 0,18 Kalk, was dem Verhältnisse von 18 Th. in 100000 Th. Wasser gleichkommt. Anstatt der obigen Menge Chlorcalcium kann man auch 3,2 g. reinen kohlensauren Kalk in verdünnter Salzsäure lösen, die Lösung vorsichtig zur Trockne bringen und die Salzmasse in der vorgeschriebenen Menge Wasser lösen. Die Gewichtsbestimmung vermittelst Fällen durch oxalsaures Ammoniak u. s. w. musste wegen bedeutend überwiegenden Kalkgehaltes häufig vorgenommen werden und ergab in Wässern aus gypsführenden Schichten das 11/2, 2, 3 auch 4 fache mehr; bei Wässern mit doppeltkohlensaurem Kalke bewegte sich das Resultat meistens um die Grenze. Die Magnesia wurde bei stark kalkhaltigen Wässern aus dolomitischem Gestein nur qualitativ nachgewiesen.

Im Ganzen machten sich 26 genaue Kalkbestimmungen nöthig. In einem Falle wurden ausser 63,17 Kalk (mit Schwefelsäure als 138,70 Gyps) noch 27,0 Magnesia gefunden, ausserdem 227,20 Chlor, zusammen ein Gesammtrückstand von 450,0 in 100000; eine prächtige Mineralquelle, die übrigens nicht benutzt wird. Von den 1584 Wässern waren 390 = 24,62 % kalkfrei.

4

3) Schwefelsäure.

Grenze 0.2 - 6.3 in 100000.

Die Bestimmung geschieht gleichfalls durch optische Vergleichung wie beim Kalk, doch musste auch hier die genaue Feststellung durch Ausfällen mit Chlorbaryum öfters vorgenommen werden und zwar in gypshaltigen und Glaubersalz und Bittersalz führenden Wässern. Die letzteren stammten meistens aus der Gegend von Friedrichshall, bekannt durch das von dort exportirte Bitterwasser. Die Menge der Schwefelsäure stieg bis über 60,0 auf 100000. Das Controlwasser zur Bestimmung des Maximalgehaltes bereitet man durch Auflösen von 1,37 g. schwefelsauren Kalis = 0,63 Schwefelsäure in 1 Liter reinen Wassers und Verdünnen von 100 C.C. hiervon auf wiederum 1 Liter. Dieses enthält darnach 0,137 schwefelsaures Kali oder 0,063 Schwefelsäure, welches Verhältniss dem von 6,3 in 100000 entspricht. Sollen Gehalte zwischen 0,2 und 6,3 genauer erkannt werden, so nimmt man beispielsweise für 0,63 Schwefelsäure in 100000 Thln. statt 100 C.C. schwefelsaurer Kalilösung nur 10 C.C. und für den Gehalt von 0,2 nur 3,2 C.C. und bringt diese mit reinem Wasser auf 1 Liter u. s. f. Von den 1584 Wässern waren 784 = 49.49% frei von Schwefelsäure; mit 22 wurden genaue Bestimmungen vorgenommen.

4) Chlor.

Grenze 0.2 - 0.8 in 100000.

Die optische Prüfung ist beim Chlor wohl am leichtesten und sichersten, da man durch das Auftreten eines schwachen Opalisirens, einer milchigen Trübung bei Durchsichtigkeit bis zur Undurchsichtigkeit und schliesslich durch das Erscheinen eines mehr oder weniger starken Niederschlages leicht erkenntliche Abstufungen beobachten kann. Stellt sich übrigens ein stärkerer Chlorgehalt heraus, so hat man in der Titrirmethode ein expedites Mittel, in kurzer Zeit eine ganze Reihe genauer Bestimmungen zu machen.

Zur Vergleichsprüfung wird das Controlwasser bereitet durch Auflösen von 1,32 g. zerriebenen und getrockneten Kochsalzes = 0,8 Chlor in 1 Liter Wasser und Verdünnen von 100 C. C. dieser Lösung auf wiederum 1 Liter. Dieses enthält 0,132 Chlornatrium oder 0,08 Chlor, entsprechend dem Verhältnisse von 8,0:100000. Es werden hiervon wiederum 100 C. C. auf 1 Liter verdünnt und dadurch erhält man ein Controlwasser, in welchem das Verhältniss von 0,8:100000 waltet. Nimmt man bei der letzten Verdünnung statt 100 C. C. nur 25, 50 oder 75, so resultiren noch 3 Controlwässer mit den Verhältnissen von 0,2 — 0,4 und 0,6:100000. Bei der ersten Verdünnung kann man auch statt 100 nur 10 C. C. der Flüssigkeit nehmen und diese auf 1 Liter stellen, um gleich das richtige Verhältniss zu erzielen; doch ist das letzte Verfahren wohl sicherer und genauer.

Behufs Bestimmung des Chlorgehaltes durch Titriren stellt man sich, wie das aus jedem Werke über Maassanalyse näher zu ersehen ist, eine 1/10 Normal-Silberlösung dar und titrirt mit dieser aus einer in zehntel Cubikcentimeter getheilten Bürette das Wasser, welches mit einigen Tropfen einer Lösung von einfach chromsauren Kali versetzt war. die Flüssigkeit einen röthlichen Schein angenommen hat, liest man die verbrauchte Menge Höllensteinlösung ab, aus der sich der Chlorgehalt leicht ergiebt. Schon ein einziger Tropfen bewirkt an der Grenze deutlich und scharf das Auftreten der röthlichen Färbung. Von den verbrauchten C. C. bringt man 1 C.C. in Abzug, da dieser nach Mohr's Versuchen constant mehr erfordert wird als der vorhandene Chlorgehalt eigentlich verlangt.

Aus den titrirten Flüssigkeiten scheidet man durch Salzsäure Chlorsilber aus und sammelt es behufs späterer Reduction. (Bei der vorliegenden Arbeit wurden gegen 40 g. reines Silber erzielt und zwar durch Reduction des Chlorsilbers mittels Zink und Salmiakgeist, in dem etwa $^2/_3$ des Chlorsilbers gelöst, das letzte Drittel aber nicht mehr löslich war.) Von den 1584 Wässern waren 411 = 25,31 $^0/_0$ chlorfrei; 205 mussten titrirt werden.

Salpetersäure und salpetrige Säure. Grenze 0,4 in 100000.

Die Bestimmung dieser beiden Säuren ist von grosser Wichtigkeit; die annähernd richtige quantitative Feststellung durch optische Vergleichung hat ihre Schwierigkeiten. Qualitativ sind sie leicht nachzuweisen.

Für Salpetersäure dient die Prüfung mit einer gesättigten Brueinlösung — 2 Tropfen davon auf 1 Tropfen Wasser — und tropfenweises Zufügen von reiner, farbloser, salpetersäurefreier Schwefelsäure. Salpetrige Säure erkennt man leicht durch Versetzen einer Probe Wasser mit etwas Schwefelsäure und Jodkalium- oder Jodzinkstärkekleister. Es wurden oft die eine, oft die andere Säure, manchmal auch beide Säuren neben einander gefunden. Da die Brucinreaction ebensowohl für die salpetrige Säure als für Salpetersäure gilt, so thut man doch wohl, selbst wenn die erstere vielleicht auch nicht bedenklicher sein sollte, beide Reactionen anzustellen.

In der Erscheinung, dass die Brucinreaction je nach dem grösseren oder geringeren Gehalte obiger Säuren nach Zusatz einer geringeren oder grösseren Anzahl Tropfen von Schwefelsäure auftritt, hat man ein Mittel, die Menge der Salpetersäure annähernd zu bestimmen. Zeigt sich die Rosafärbung auf Zusatz von schon 1 Tropfen Schwefelsäure, so ist der Gehalt nach Reichardt bedeutend, etwa 20 - 40 auf 100000, zeigt sie sich noch nicht beim 5. Tropfen, so ist weniger als 2 bis 3 vorhanden und stellt sie sich erst beim elften, zwölften u. s. w. Tropfen ein, so kann man annehmen, dass wenigstens nicht viel mehr als 0,4 Salpetersäure in 100000 Wasser zugegen ist. Dieses Verfahren giebt in vielen Fällen befriedigende Resultate, um so mehr ausreichend, da eine absolut genaue Bestimmung jener Säure wegen des leichten Wechsels im Gehalte, namentlich der Pumpbrunnen, überflüssig erscheinen möchte. Es genügt in den meisten Fällen zu constatiren, ob oder dass zuviel Salpetersäure vorhanden ist, und bleibt es dann gleichgültig, ob die Menge

2, 3, 4 u. s. w. auf 100000 beträgt, wenn so wie so das Wasser als unbrauchbar verworfen werden muss. Die Anwendung einer salpetersäurefreien Schwefelsäure ist unbedingtes Erforderniss und wenn eine solche oft auch schwer zu haben ist, so ist es mir doch gelungen, sie zu acquiriren. man dagegen den Gehalt der Salpetersäure genau bestimmen, so ist das von Reichardt empfohlene Verfahren: Eindampfen mit Baryt, Auslaugen des Rückstandes, Behandeln und Destilliren mit Aetzkali, Zinkfeile und Alkohol, Auffangen des gebildeten und entwickelten Ammoniaks in einer bestimmten Menge Normalschwefelsäure, Titriren mit Barytwasser und Berechnung auf Salpetersäure (in der oben citirten Schrift genau beschrieben) das empfehlenswertheste. Für umfangreiche Untersuchungen ist die Methode jedoch nicht durchführbar, kann ja aber immer noch in besondern Fällen angewandt werden.

Als ein Mittelweg zwischen den beiden angegebenen Verfahren kam mir erwünscht die Methode von E. Hoffmann (die Salpetersäurebestimmung in Wässern. Arch d. Pharm. 1875. 6, 513.) Dieselbe beruht auf dem Titriren mit einer schwachen Indigolösung unter Zusatz von concentr. Schwefel-Ohne weiter auf die an gedachtem Orte näher beschriebenen Operationen einzugehen, kann ich nicht umhin zu bemerken, dass diese Methode gewisse Mängel hat. erhält bei wiederholter Untersuchung eines und desselben Wassers leicht differente Resultate, zumal wenn man nicht das einemal wie das anderemal mit gleicher Geschwindigkeit operirt. Mehrfach kam es vor, dass beim Mischen des Wassers mit der Schwefelsäure ein intensiver Geruch nach salpetriger Säure auftrat, welche durch die Hitze aus der Mischung ausgetrieben wurde, noch ehe man Indigolösung zufliessen lassen konnte. Das so verflüchtigte Gas kann natürlich nicht Solche Fälle betrafen allerdings nur mehr entfärbend wirken. Wässer, welche überreich an Salpeter - oder salpetriger Säure waren; man muss das zu untersuchende Wasser vorher mit einer bestimmten Menge reinen Wassers verdünnen, um dem Uebel vorzubeugen. Jedenfalls hat man möglichst rasch und

genau zu verfahren und thut wohl, wenigstens 2 oder 3 Bestimmungen zu machen. Durch Uebung bringt man es allerdings zu Resultaten, mit denen man um so eher zufrieden sein kann, als ein kleiner Fehler ohne Bedeutung ist. Salpetersäure und salpetrige Säure hier ebenso wie bei der Brucin - Reaction ebenmässig wirken, so kann die Bestimmung ja doch nicht in allen Fällen genau ausfallen.

Bemerkt sei, dass die Indigolösung ab und zu auf ihren richtigen Gehalt geprüft und gestellt werden muss, da sie sich mit der Zeit verändert. Das Controlwasser, wenn auch nach dem oben Gesagten eigentlich überflüssig, lässt sich darstellen durch Auflösen von 0,74 g. Salpeter = 0,40 Salpetersäure in 1 Liter Wasser, Verdünnen von 100 C.C. hiervon mit 900 C.C. Wasser und nochmaliges gleiches Verdünnen dieser Man hat dann schliesslich im Liter letzten Flüssigkeit. 0,0074 Salpeter = 0,0040 Salpetersäure, entsprechend dem Verhältnisse von 0,4:100000. Wie oben, so thut man auch hier, wie bei den folgenden Controlflüssigkeiten der grösseren Genauigkeit wegen gut, zweimal mit 100 C. C. anstatt mit 10 C.C. die Verdünnung vorzunehmen.

Von den 1584 Wässern wurden 99 titrirt, 516 = 32,57% zeigten sich frei von den Säuren. Für die salpetrige Säure hat man ferner in den verschiedenen Nüancen der Jodstärkereaction die Möglichkeit, den Gehalt annähernd zu bestimmen. Man bereitet das Controlwasser aus 0,89 g. salpetrigsaurem Kali = 0.40 salpetriger Säure, wenn diese Zahl die Grenze bezeichnen soll und nicht 0,28, welches Quantum 0,4 Salpetersäure entspricht und nur 0,623 salpetrigsauren Kali gleichkommt, gelöst in 1 Liter Wasser und zweimaliges Verdünnen wie oben. Die zweite Verdünnung enthält dann im Liter 0,0089 salpetrigsaures Kali = 0,004 salpetriger Säure, was mit dem Verhältnisse von 0,4:100000 correspondirt. Die Reaction ist sehr scharf; bei einem Gehalte von 0,4 erscheint sie blass rosa bis hellviolettroth, bei 1,0 sofort hellviolett, bei 2,0 violettroth, bei 4,0 dunkelblauviolett, von oben besehen fast schwarz und die Flüssigkeit erscheint nach dem Absetzen eben durchsichtig. Bei stärke

10 A. v. Lösecke, Untersuch. d. Brunnenwässer d. Herzogth. Meiningen.

rem Gehalte wird sie immer intensiver, so dass man Vergleiche nicht mehr ziehen kann; bei 20, 30, 40 z. B. intensiv chocoladenbraun, von oben schwarz, nach dem Absetzen undurchsichtig; der Niederschlag erscheint schwarz, beim Zerreiben schwarz violett.

6) Ammoniak.

Grenze entsprechend 0,4 Salpetersäure = 0,125 in 100000.

Wenn man für Salpetersäure und salpetrige Grenzen feststellt, so muss man für Ammoniak dasselbe thun; es ist nicht jedes Ammoniak-haltige Wasser zu verwerfen, ebenso wenig wie man auch nicht jedes salpetersäurehaltige verdammt. Wie ich in einer späteren Arbeit, für welche meine Untersuchungen noch nicht geschlossen sind, zeigen werde, geht unter gewissen Umständen die Salpetersäure in salpetrige Säure und in Ammoniak über. Alle drei Körper stehen also in einem bestimmten Zusammenhange; desshalb nehme ich überhaupt eine Grenze für Ammoniak und zwar 0,125: 100000 an. Der Stickstoffgehalt von 0,125 entspricht dem von 0,4 Salpetersäure.

Das Controlwasser wird durch Auflösen von 0,39 g. Salmiak = 0,125 Ammon in 1 Liter Wasser und zweimaliges Verdünnen wie oben gewonnen. Das Liter der letzten Verdünnung enthält alsdann 0,0039 Salmiak = 0,00125 Ammoniak, was wiederum dem Verhältnisse von 0,125:100000 entspricht.

Die Reaction mit Nessler'schem Reagens ist ausserordentlich scharf. Man erkennt 100 Th. in 100000 Wasser an einem orangerothen, käsigen, sofort sich absetzenden Niederschlage, 10 Th. an der orangerothen, trüben, undurchsichtigen und 1 Th. an der gelbbräunlichen, von oben gesehen orangerothen Flüssigkeit. Bei 0,1 ist die Farbe weingelb, von oben hell orange und bei 0,01 sehr blass gelb, von oben deutlicher, hell citronengelb. Man ist demnach im Stande, selbst ½10000000 Ammoniak zu erkennen. Hiermit ist denn aber auch so ziemlich die äusserste Erkennungsgrenze gege-

geben. Bei noch stärkerer Verdünnung kann man Ammoniak nicht wohl mit Sicherheit nachweisen. Der Gehalt von 0,125 giebt also eine weingelbe, von oben deutlich orange Flüssigkeit. Bei Vergleichen hat man genau darauf zu achten, dass die verschiedenen Flüssigkeiten in gleich weiten Reagenscylindern und in gleicher Höhe sich befinden.

Von den 714 auf Ammoniak geprüften Wässern waren 590 frei davon, 124 enthielten meistens nur Spuren.

Nachdem in dem bisher Gesagten das Untersuchungsverfahren beschrieben ist, erübrigte noch, die speciellen Resultate anzugeben. Da dieselben aber von zu wenig allgemeinem Interesse sind, so unterbleibt die tabellarische Uebersicht an diesem Orte. Die nachfolgenden summarischen Angaben möchten wohl genügen und aus ihnen erhellt, dass die Trinkwässer im Herzogthume Meiningen grösstentheils gut sind, was besonders dem Umstande zu verdanken ist, dass die Laufbrunnen vorherrschend sind. Leider können über das Verhältniss dieser zu den Pump- und Schöpfbrunnen genaue Angaben nicht gemacht werden, da die Ortsvorstände trotz Vorschrift nicht immer genaue Angaben über diesen Punkt gemacht haben.

Soweit meine Beobachtungen an dem Wasser von Laufbrunnen gehen, unterliegt dieses je nach den verschiedenen Jahreszeiten u. s. w. nur sehr unwesentlichen Schwankungen im Gehalte an organischen Substanzen und Salzen. Salpetersäure fand sich, wenn überhaupt, nur in minimalen Men-Pumpbrunnen - Wasser dagegen enthielt meistens grössere, ja stellenweise sehr grosse Quantitäten, eine weitere Bestätigung für die andrer Orten gemachten Erfahrungen. Bei Laufbrunnen muss man, wenn mehrere Leitungen von einem und demselben Wasser existiren, jede Leitung untersuchen, um so mehr wenn sie von Holz gefertigt sind; das Resultat unterliegt häufig geringen Schwankungen im Gehalte an organischen Stoffen.

Die sämmtlichen Wässer vertheilen sich auf die 4 Kreise des Herzogthums in folgender Weise:

- 12 A. v. Lösecke, Untersuch. d. Brunnenwässer d. Herzogth. Meiningen.
 - I. Kreis Meiningen. 125 Orte mit 284 Brunnen.

Die Untersuchung ergab:

| Wässer | ohne Kalk | 33 = 11,61 % |
|--------|------------------------|---------------|
| - | mit Kalk | 251 = 88,39 - |
| - | ohne Schwefelsäure | 168 = 59,15 - |
| - | mit Schwefelsäure | 116 = 40,85 - |
| ٠ ـ | ohne Chlor | 76 = 26,76 - |
| - | mit Chlor | 208 = 73,24 |
| - | ohne salpetrige oder | , |
| | Salpetersäure | 138 = 48,59 - |
| _ | mit denselben | 146 = 51,41 - |
| - | davon mit salpetri- | • |
| | ger Säure | 61 = 21,47 |
| - | mit organ. Substanz | , |
| | • | 27 = 9,47 |
| - | · | 212 = 74,66 |
| - | 10,00 | • |
| - | über 10,00 | • |
| - | ganz frei von mineral. | -,- - |
| | Bestandtheilen | 2 = 0.70 - |
| | | ., |

Von 91 auf Ammoniak geprüften Wässern waren 78 frei davon.

II. Kreis Hildburghausen. 126 Orte mit 429 Brunnen.

Die Untersuchung ergab:

| Wässer | ohne Kalk | 88 = 20,51 % |
|--------|----------------------|---------------|
| - | mit Kalk | 341 = 79,49 |
| - | ohne Schwefelsäure | 195 = 45,45 - |
| - | mit Schwefelsäure | 234 = 54,55 - |
| - | ohne Chlor | 69 = 16,08 - |
| - | mit Chlor | 360 = 83,92 - |
| - | ohne salpetrige oder | |
| | Salpetersäure | 134 = 31,23 - |
| • | mit denselben | 295 = 68,77 - |
| - | davon mit salpetri- | |
| | ger Säure | 76 = 17,71 - |
| | | |

```
A. v. Lösecke, Untersuch. d. Brunnenwässer d. Herzogth. Meiningen. 13
```

```
Wässer ohne Ammoniak
                             339 = 79,03 \%
       mit Ammoniak
                              90 = 20,97 -
            organ. Substanz
                    bis 1,00 	ext{ } 49 = 11,42 	ext{ } -
                        5,00 \ 326 = 76,00 -
                    - 10,00
                              44 = 10,25 -
                  über 10,00
                              10 = 2,33 -
        ganz frei von mineral.
          Bestandtheilen
                              28 = 6.52 -
```

Kreis Sonneberg. 75 Orte mit 364 Brunnen. Die Untersuchung ergab:

| Wässer | ohne Kalk | 180 = 49,45 % |
|--------|------------------------|---------------|
| - | mit Kalk | 184 = 50,55 - |
| | ohne Schwefelsäure | 232 = 63,71 - |
| - | mit Schwefelsäure | 132 = 36,29 - |
| - | ohne Chlor | 181 = 49,72 - |
| - | mit Chlor | 183 = 50,28 - |
| - | ohne salpetrige oder | |
| | Salpetersäure | 154 = 42,30 - |
| • | mit denselben | 210 = 57,70 - |
| | davon mit salpetri- | |
| | ger Säure | 107 = 29,39 - |
| - | mit organ. Substanz | • |
| | bis 1,00 | 23 = 6.58 - |
| - | 5,00 | 256 = 70,09 - |
| - | 10,00 | 65 = 17,85 - |
| - | über 10,00 | 20 = 5,48 - |
| - (| ganz frei von mineral. | |
| | Bestandtheilen | 62 = 17,03 - |

Von 56 auf Ammoniak geprüften Wässern waren 50 frei davon.

IV. Kreis Saalfeld. 135 Orte mit 507 Brunnen. Die Untersuchung ergab:

Wässer ohne Kalk 89 = 17,56 %mit Kalk 418 = 82,44 ohne Schwefelsäure 189 = 37,20 -

14 A. v. Lösecke, Untersuch. d. Brunnenwässer d. Herzogth. Meiningen.

Wässer mit Schwefelsäure 318 = 62,80 %ohne Chlor 85 = 16,76 mit Chlor 422 = 83.24 ohne salpetrige oder Salpetersäure 90 = 17,75 mit denselben 417 = 82,25 davon mit salpetriger Säure 214 = 42,20 mit organ. Substanz bis 1,00 35 = 6.95 --5,00340 = 67,02 $-10,00\ 102 = 20,71$ über 10,00 27 = 5.32 ganz frei von mineral. Bestandtheilen 1,77 -9 =

Von 140 auf Ammoniak geprüften Wässern waren 120 frei davon.

V. Ganzes Herzogthum. 461 Orte mit 1584 Brunnen.

Die Untersuchung ergab:

| | • • | |
|--------|---------------------------|---------|
| Wässer | ohne Kalk 390 == | 24,62 % |
| - | mit Kalk 1194 == | 75,38 - |
| - | ohne Schwefelsäure 784 == | 49,49 - |
| - | mit - 800 = | 50,51 - |
| - | ohne Chlor 411 = | 25,31 - |
| - | mit Chlor 1173 == | 74,69 - |
| - | ohne salpetrige oder | |
| | Salpetersäure 516 == | 32,57 - |
| - | mit denselben 1068 = | 67,43 - |
| - | davon mit salpetri- | • |
| | ger Säure 458 = | 28,29 - |
| - | mit organ. Substanz | |
| | bis 1,00 134 = | 8,45 - |
| • | - - $-$ 5,00 1234 = | 71,61 - |
| - | - - 10,00 247 = | 15,59 - |
| - | über 10,00 69 == | • |

Wässer ganz frei von mineral.

75

=

Bestandtheilen $101 = 6.36 \, \%$

Von 714 auf Ammoniak geprüften Wässern war 590 = 82,63 $^{\circ}/_{\circ}$ frei davon.

Auf Grund der Untersuchungsresultate wurden folgende Prädicate ertheilt:

- 1) vorzüglich, recht gut, gut 1122 mal = 80.93 %
- 2) eben und kaum brauchbar 343 mal = $11,56 \frac{0}{0}$.
- 3) schlecht oder sehr schlecht 119 mal = 7,51.

Auf die 16 Bezirke vertheilen sich die guten (1) und die schlechten (3) Wässer wie nachstehend angegeben:

- 1. Bezirk Meiningen: Laufbrunnen stark vorwiegend. 103 = 90,11% gute und 3 = 2,64% schlechte.
- 2. Bezirk Wasungen: Laufbrunnen stark vorwiegend.
 - 54 = 93,32 % gute und 1 = 1,72 % schlechte.
- 3. Bezirk Salzungen: Laufbrunnen stark vorwiegend. 94 = 83,25 % gute und 10 = 8,82 % schlechte.
- 4. Bezirk Hildburghausen: Laufbrunnen stark vorwiegend.
 - $97 = 82,11 \, {}^{0}/_{0}$ gute und $3 = 2,54 \, {}^{0}/_{0}$ schlechte.
- 5. Bezirk Römhild: Pump-, Schöpf- und Ziehbrunnen vorwiegend.
 - 11 = 21,18% gute und 7 = 13,57% schlechte.
 - 6. Bezirk Themar: Laufbrunnen stark vorwiegend.
 - 42 = 80,95 % gute und 2 = 3,80 % schlechte.
- 7. Bezirk Heldburg: Pump-, Schöpf- und Ziehbrunnen vorwiegend.
 - 49 = 40.84 % gute und 6 = 5.00 % schlechte.
 - 8. Bezirk Eisfeld: Laufbrunnen stark vorwiegend.
 - 73 = 83,88 % gute und 1 = 1,14 % schlechte.
 - 9. Bezirk Sonneberg: Laufbrunnen vorwiegend.
 - 166 = 73,76 % gute und 6 = 2,77 % schlechte.
 - 10. Bezirk Schalkau: Laufbrunnen stark vorwiegend. 74 = 87,06 % gute und 2 = 2,35 % schlechte.
 - 11. Bezirk Steinach: Laufbrunnen stark vorwiegend.
 - 51 = 91,80 % gute und 1 = 1,80 % schlechte.
 - 12. Bezirk Saalfeld: Laufbrunnen vorwiegend.
 - 72 = 51,03 % gute und 18 = 12,59 % schlechte.

- 16 B. Hirsch, Erwiderung auf d. Werner'sche Abhandl. üb. Aräometer.
 - 13. Bezirk Gräfenthal: Laufbrunnen stark vorwiegend.
 - 99 = 88,41 % gute und 3 = 6,67 % schlechte.
 - 14. Bezirk Pössneck: Laufbrunnen vorwiegend.
 - 23 = 69,70 % gute und 4 = 12,12 % schlechte.
- 15. Bezirk Kranichfeld: Pump-, Schöpf- und Ziehbrunnen vorwiegend.
 - 21 = 65,63 % gute und 4 = 12,50 % schlechte.
- 16. Bezirk Camburg: Pump-, Schöpf- und Ziehbrunnen vorwiegend.
 - 93 = 51,75 % gute und 48 = 25,66 % schlechte.

Die Untersuchung hat ergeben, dass gute Wässer und Laufbrunnen ebenso in geradem Verhältnisse stehen als schlechte und Pump-, Schöpf- oder Ziehbrunnen und ferner wie nothwendig es ist, derartige Anlagen, wenn sie nicht besser durch Laufbrunnen ersetzt werden können, mit grösserer Sorgfalt herzurichten.

Dem glücklichen Umstande aber, dass eine verhältnissmässig so grosse Anzahl von Trinkwässern des Herzogthums Meiningen von guter, ja häufig von ausgezeichneter Beschaffenheit ist, habe ich die rasche Erledigung vorliegender Arbeit, der ich selbstverständlich nicht meine ganze Zeit widmen konnte, zu verdanken, ausserdem aber auch der freundlichen Unterstützung meines dermaligen Gehülfen, Herrn Albert Link, dem ich hiermit öffentlich nochmals meinen Dank ausspreche.

Erwiderung auf die Werner'sche Abhandlung über Aräometer.

Von Dr. B. Hirsch, Apotheker zu Frankfurt a/M.

Im diesjährigen Februarheft des Archivs findet sich S. 137—145 unter dem Titel: "Bemerkungen zu: B. Hirsch, über die gebräuchlichen Aräometer und ein neues Normalaräometer" ein Aufsatz des Herrn Collegen Werner in Breslau, der mich zu einigen Gegenbemerkungen nöthigt, wobei ich

B. Hirsch, Erwiderung auf d. Werner'sche Abhandl. üb. Aräometer. 17 mit Absicht und Bewusstsein alles das unberührt lasse, was mir als untergeordnet oder nebensächlich erscheint.

Zunächst muss ich in Abrede stellen, nur den engen Kreis von Flüssigkeiten, deren Prüfung durch das specifische Gewicht bei Apotheken-Revisionen die Ph. Germ. verlangt (S. 137 des Werner'schen Aufsatzes), im Auge gehabt zu haben; das beweist meine oben genannte Abhandlung zur Genüge.

Sodann muss ich bemerken, dass Herr Werner nach seiner eigenen Mittheilung (S. 145) das sog. Normalaräometer "noch nicht unter den Händen gehabt hat", dass dagegen ich die seinerseits in den Vordergrund gestellte Westphal'sche Waage nicht erst seit 2, sondern seit mehr als 4 Jahren, und zwar zu sehr zahlreichen Bestimmungen benutzt habe, also hinreichend mit ihr vertraut bin.

Das Reinigen und Austrocknen des Cylinders (S. 137) ist im Allgemeinen freilich etwas schwierig und zeitraubend; desshalb ist eben für das Normalaräometer eine Form gewählt, welche das Reinigen und Austrocknen sehr erleichtert und abkürzt, und das hätte Herr Werner nicht ignoriren sollen. Wem das Austrocknen doch zu mühsam und zeitraubend ist, verfahre bei Revisionen etwa nach der in meiner Prüfung der Arzneimittel, II. Aufl. S. 17/18 vorgeschlagenen Reihenfolge; er braucht dann nur 4 (nicht 2) völlig trockne Cylinder, nemlich für Schwefelsäure, Aether, Chloroform und Glycerin.

Würde der Punkt, bis zu welchem die Einsenkung stattfinden muss (S. 140), markirt sein, so würden fehlerhafte
Bestimmungen, wie ich sie gerade in Folge der mangelnden
Markirung genugsam zu beobachten Gelegenheit hatte, mit
Wahrscheinlichkeit seltener sein oder ganz in Wegfall kommen. Wie aber eine gute Pharmacopöe bei ihren Vorschriften
zur Darstellung und Prüfung der Präparate darauf bedacht
sein soll, dass auch der minder Geschickte und minder
Unterrichtete damit zu guten und unzweifelhaften Resultaten
gelange, so kann man auch von dem, der mit dem Anspruche
eigenen Verständnisses wissenschaftliche Instrumente für den
Gebrauch in weiteren Kreisen herstellt, eine gleiche Rücksicht

verlangen, ganz abgesehen davon, dass dadurch sein eigenes Interesse gefördert wird. — Das Wittstock'sche und das Normal-Aräometer lassen die Marke auch bei Wägung ganz dunkler und undurchsichtiger Flüssigkeiten völlig deutlich erkennen.

Bei den Punkten 6 und 7 (S. 140/1) verlässt sich Herr Werner viel zu sehr auf den Mechaniker. Nicht dieser oder irgend eine "verlassbare Handlung", sondern der Apotheker selbst hat für die Richtigkeit seiner Instrumente und der damit ausgeführten Wägungen einzustehen, und er kann sich nicht damit entschuldigen, dass Fehler "wenn sie vorkommen, ihren Grund in der Unachtsamkeit des Arbeiters" haben. Ich lege gerade darauf ein sehr grosses Gewicht, dass das Normalaräometer binnen sehr kurzer Zeit und ohne alle anderen Hülfsmittel, als eine mässig empfindliche Recepturwaage und ein wenig destillirtes Wasser, nach allen Richtungen hin auf seine Genauigkeit und Empfindlichkeit mit unzweifelhaftem Resultat zu prüfen ist. Was Herr Werner S. 144 über die Prüfung der Spindeln sagt, widerspricht dem wirklichen Sachverhalt, wie ich ihn angegeben habe und wie ihn ein Jeder constatiren kann.

Herr Werner begnügt sich damit zum Zweck der Prüfung den an der Waage ordnungsmässig aufgehängten Senkkörper in destillirtes Wasser von 15°C. zu tauchen, den schwersten Reiter anzuhängen und zu sehen, ob dann der Balken horizontal steht; thut er das, "so ist das Instrument gut." Ich möchte dieses Urtheil so rasch nicht unterschreiben; es handelt sich dazu meines Erachtens zuvor noch um Beantwortung folgender Fragen:

- 1) Sind die beiden schwersten Reitergewichte (2 sind ja immer erforderlich) wirklich gleich schwer?
- 2) wiegen die beiden kleineren genau $^{1}/_{10}$, bezüglich $^{1}/_{100}$ des richtig befundenen schwersten Gewichtes?
- 3) sitzen die Reiter in den Einschnitten des Balkens überhaupt richtig und rechtwinklig zu dessen Längsaxe?
- 4) sind die Einschnitte des Balkens genau an der richtigen Stelle angebracht?

Die Fragen 1 und 2 lassen sich mit Hülfe einer guten analytischen Waage beantworten; so ergab eine mit meinen Reitergewichten im Mai vor. Jahres vorgenommene Prüfung für das schwerste 6,9865, für dessen zweites Exemplar 6,986, für das mittlere 0,6982, für das leichteste 0,0692. Eine feine oder extrafeine Receptur- oder Hand-Waage nebst gewöhnlichen Präcisionsgewichten reicht für solche Bestimmung offenbar nicht aus.

Die Fragen 3 und 4 sind bei der Mohr'schen Waage noch ziemlich leicht auf indirectem Wege zu lösen. verschafft sich zu einem genauen Gewichtssatz ein passendes Reitergewicht, hängt dieses nacheinander in die Einschnitte 1. 2. 3-10 des Balkens, während man die an dem andern Ende des Balkens befindliche Waagschaale mit den entsprechenden Gewichten belastet, und sieht zu, ob in jedem einzelnen Falle die Zunge genau einspielt. - Bei der Westphal'schen Waage ist diese Art der Prüfung nicht ausführbar, weil die Waagschaale durch einen Metallkloben ersetzt ist. der nicht wie jene belastet werden kann; es bleibt für sie also nur die nicht so leicht und sicher auszuführende Prüfung auf mechanischem Wege übrig.

Es ist in weiten Kreisen bekannt, dass Herr Westphal sehr vorzüglich gearbeitete Waagen liefert, und in specie kann ich bestätigen, dass die Resultate meiner direct von ihm bezogenen Waage zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten sehr gut mit denen des Normal-Aräometers übereinstimmen; gleichwohl muss ich meine im vorigen Augustheft ausgesprochene Ansicht in allen Punkten aufrecht erhal-Die genaue Prüfung der Waage ist eine schwierige, zeitraubende, ohne analytische Waage nicht auszuführende Arbeit. Ihre Empfindlichkeit ist für pharmaceutische Zwecke jedenfalls ausreichend; was aber College Werner (S. 143) darüber sagt: "die Empfindlichkeit ist so gross, dass wenn sie (die Waage) mit Weingeist eingestellt ist, und der Cylinder mit der warmen Hand umfasst wird, der Senkkörper nach 8-10 Sekunden merklich in die Höhe steigt", kann nur auf einer fehlerhaften Beobachtung oder einem lapsus calami beruhen, denn nach bekannten Gesetzen kann der Senkkörper zufolge Erwärmung der Flüssigkeit in derselben nur sinken, nicht in die Höhe steigen. Dass bei dem sehr kleinen Volumen des Senkkörpers (der meinige hat noch nicht ganz 7 Cm.) Beobachtungsfehler, wie sie z. B. sehr leicht durch Berührung mit blosser, ein wenig fettiger Hand entstehen können, im Verhältniss zu den Spindeln des Normalaräometers (die ein Volumen von 40 Cm. besitzen) sehr gross ausfallen müssen, ist einleuchtend.

Herr Werner fürchtet bei der Wittstock'schen Spindel den dünnen Hals (S. 144). Derselbe ist in der That minder zerbrechlich, als es auf den ersten Blick scheinen mag, denn er besteht nicht aus einem massiven Stab, sondern aus einem hohlen Rohr, und hat durch seine Lage zwischen dem hervorstehenden Teller und Körper der Spindel schon einen natürlichen Schutz. Mir ist binnen 25 Jahren bei sehr häufiger Benutzung nicht eine einzige solche Spindel zerbrochen.

Dass die Wittstock'schen Spindeln bei zu grosser oder allzu excentrischer Belastung schwanken (S. 144) und sich schief stellen, liegt in der Natur der Sache; bei dem Normalaräometer ist auch dem durch Beigabe einer dritten Spindel und geeignete Intervalle zwischen denselben vorgebeugt.

Recht angenehm erscheint es auf den ersten Blick, wenn der Senkkörper ein Thermometer enthält (S. 144). Im Allgemeinen aber kann man an die Genauigkeit so kleiner Thermometer keine grossen Ansprüche machen, und häufig ist die Temperatur der Flüssigkeit im oberen Theil des Cylinders von der im unteren recht erheblich verschieden, besonders wenn sie durch Einsenken in kaltes oder warmes Wasser absichtlich verändert wird. Da giebt das Mischen mit dem so zweckmässigen, genauen und empfindlichen Zorn'schen Thermometer eine viel grössere Sicherheit. Bei Wägung vieler Flüssigkeiten nach einander entnimmt sie der Practiker möglichst demselben temperirten Raum, und hat dann nur in grösseren Pausen zu beobachten, ob die Temperatur gleich bleibt oder nicht.

Mit Recht hebt Herr Werner hervor, dass die, der Geschicklichkeit und Ausdauer des Herrn W. Zorn zu verdankende Verschmelzung des Emailstäbehens mit Hals und Teller des Instrumentes eine wesentliche Verbesserung der Wittstock'schen Spindel ist.

Was den Schlusssatz des Herrn Werner (S. 145) betrifft, so bin auch ich kein Freund unnöthiger Bevormundung. Warum ich - bisher leider vergeblich - gewünscht habe und noch wünsche, dass wenigstens die Revisions-Commissionen zu ihren Prüfungen Instrumente gebrauchen, welche einen bestimmten und leicht controllirbaren Grad von Genauigkeit und Empfindlichkeit besitzen, glaube ich in meiner bezüglichen Abhandlung hinreichend auseinander gesetzt zu haben; eine grosse Anzahl Collegen hat mir darin beigestimmt und Herr Werner, wie mir scheint, mich nicht widerlegt. Sehr bedauerlich habe ich es dagegen gefunden, seinerzeit in meinem Kampfe gegen eine andere Bevormundung, um bei diesem Ausdruck zu bleiben, nemlich gegen die Einführung grosser Präcisions-Waagen und Gewichte in die pharmaceutischen Laboratorien und Vorrathsräume, bei den Collegen so wenig Unterstützung Besässen wir eine so sehr wünschensgefunden zu haben. werthe Vertretung bei den Oberbehörden, so wären statt dieser Präcisions-Waagen wohl eher und besser Präcisions-Aräometer eingeführt worden.

Frankfurt a/M. d. 27. März 1877.

Ueber Ventilation.

Von Ernst Schulze, Apotheker in Nordhausen. *)

Die tägliche Erfahrung lehrt, dass in bewohnten Räumen nie die gleiche Reinheit der Luft erzielt werden kann, wie im Freien. In ihnen findet durch Respiration und Perspiration eine Verschlechterung der Luft statt, im Freien dagegen unter Fixirung der gebildeten Kohlensäure durch die Pflanzen,

^{*)} Aus einem Vortrage des Vereins für öffentl. Gesundheitspflege in Nordhausen.

und unter Ausscheidung von reinem Sauerstoff eine Reinigung derselben statt. Dies schnell auszugleichen, ist Aufgabe der Ventilation. Wenn man an diese Ausgleichung herantreten will, muss man erst Klarheit über die Vermehrung der Kohlensäure in den Wohnzimmern haben, und über den Normalgehalt derselben in der atmosphärischen Luft. Hierbei kann nun das Gefühl nicht allein maassgebend sein. Man nennt eine Luft noch rein, welcher man dies Prädikat im Vergleich zur Luft im Freien verweigern sollte, und man fühlt sich in einer reichlich mit Kohlensäure geschwängerten Luft noch wohl, und das Gemeingefühl der Behaglichkeit wird erst alterirt, wenn die Luft anfängt einen unangenehmen Geruch zu zeigen.

Dennoch kann diesem Eindrucke eine mehr als unbestimmte Grundlage für die Beurtheilung der sanitären Zulässigkeit der Zimmerluft nicht gegeben werden, um so weniger, als dieser Eindruck immer nur individuell ist und die Feinheit der Empfindlichkeit wohl vermehrt werden kann, im Allgemeinen aber als nicht genügend ausgebildet vorausgesetzt werden muss. Um nun ein von den Eigenthümlichkeiten vereinzelter Beobachter unabhängiges Kriterium zu bekommen, war es nothwendig eine Norm für die sanitäre Zulässigkeit im chemischen Verhalten der Zimmerluft zu suchen. wusste den Unterschied festzustellen zwischen einer allgemein als noch gut erkannten Zimmerluft und der beim Wechsel einströmenden Atmosphäre, und konnte so in Zahlen die Grenzen normiren, innerhalb welcher eine Unreinheit noch zu gestatten ist. Die Resultate des Lebensprocesses durch Athmung und Ausdünstung sind Kohlensäure, Wasser und organische Verunreinigungen. Diese Letzteren entziehen sich analytischen Experimenten und man wird vorläufig von ihnen absehen müssen. Das Wasser ist auch wenig geeignet als ein Maassstab zu dienen. Die Hauttranspiration ist wesentlich verschieden bei den einzelnen Individuen, selbst unter denselben Breitengraden. Es sprechen hierbei Körperstärke, Temperatur, Gewohnheit der Bewegung, Kleidung und selbst Reinlichkeit mit. Die Feuchtigkeit ist noch viel wechselnder

3

und erleidet plötzliche Sprünge. Ein Zimmer ist von Steinen gebaut, welche mit Vorliebe Feuchtigkeit anziehen, endlich ist eine Waschküche, eine Garküche oder eine Bäckerei im Hause; der Wind wechselt plötzlich und führt uns eine mit Wasserdampf reichlich geschwängerte Atmosphäre zu; alle diese Einflüsse sind so überwiegend und ausser Verhältniss mit der Feuchtigkeitsentwicklung auf dem Wege der Respiration und Perspiration, dass letztere nicht in Betracht kommt für die Verschlechterung der Luft, sondern einfach bei Seite gelassen werden muss.

Bei meinen vorjährigen Untersuchungen, die sich vorzugsweise auf Schulzimmer erstreckten, war mir ein unangenehmer Geruch, gesättigt-dumpf, aufgefallen, wie er sich in Räumen entwickelt, in denen sich viel Kinder aufhalten. legt sich belästigend auf die Nase, und die Lunge arbeitet bei seinem Eintritt lebhafter, um die dicke Luft los zu werden. Durch fortdauernde Athmung wird die Luft widerlich. Pettenkofer erklärt dies auf folgende Weise: Es ist denkbar und sogar wahrscheinlich, dass manche der bei der Respiration und Perspiration entstehenden organischen Dämpfe nur eine sehr geringe Tension haben, dass also die Luft sehr bald für sie den vollen Sättigungsgrad erreicht und dem Organismus nichts weiter davon abnehmen kann, wenn sie nicht rasch gewechselt oder erneuert wird. Das Zurückbleiben, die Anhäufung dieser Dämpfe im Körper, so gering auch ihre Menge im Körper sein mag, kann ebenso leicht auf gewisse Nervenparthien und durch diese selbst auf den gesammten Stoffwechsel wirken, als sie in die Luft übergegangen auf unsere Geruchsnerven wirkt und uns unter Umständen selbst zum Erbrechen reizt.

Die Summe aller dieser Empfindungen hat natürlich gar nichts gemein mit der Kohlensäure, letztere hat ein etwas prickelnd erfrischendes, wie wir das beim Selterwasser schätzen. Es war mir also klar, dass eine bestimmte kleine Menge von Kohlensäure nicht an und für sich als die Anforderungen an die Reinheit der Luft verletzend betrachtet werden konnte, sondern dass sie sich nur als ein geeigneter Maassstab dafür darbot, denn die Kohlensäureproduction bei der Athmung ist immer constant, einzelne Verschiedenheiten in Bezug auf das Alter, die Kraft des Menschen und das Wachsen abgerechnet, sind durch Experimente festgestellt, fallen nicht ins Gewicht, und auf Grund dieser Versuche sind auch genaue Berechnungen gemacht; der Ofen führt die geschaffene Kohlensäure durch den Schornstein ins Freie, andere Quellen der Kohlensäure sind nicht vorhanden, und vor Allem haben wir einen fast immer constanten Factor, die atmosphärische Luft, deren Kohlensäuregehalt immer derselbe, 0,4 auf 1000 Theile, ist. Brennende Gasflammen u. s. w. vermehren allerdings die Kohlensäure, aber die erzeugten Mengen sind so bestimmt, dass wohl die Calculation etwas umständlicher wird, das Resultat aber durchaus nicht getrübt werden kann.

Unser berühmter Forscher in München, der Professor Pettenkofer, hat "Ueber den Luftwechsel in Wohngebäuden" mit ausserordentlicher Gründlichkeit und Ausdauer gearbeitet und als Resultat seiner Forschungen hat er den Grundsatz aufgestellt, dass jede Luft als schlecht und für einen beständigen Aufenthalt als untauglich zu erklären sei, welche in Folge der Respiration der Bewohner mehr als 1 p. M. Kohlensäure enthält, und dass eine gute Zimmerluft, in welcher der Mensch erfahrungsgemäss auf längere Zeit sich behaglich und wohl fühlen kann, keinen höheren Kohlensäuregehalt als 0,7 p. M. haben darf. Eine Vermehrung des Kohlensäuregehalts durch die Erleuchtung lässt er um 1 p. M. zu. Der constante Gehalt der Kohlensäure im Freien beträgt 0,4 auf 1 M., der in den Corridoren, Häusern, und Höfen ist von Pettenkofer meistens zu 0,5 p. M. befunden worden.

Diese Zahlen habe ich bestätigt gefunden und meinen Arbeiten zu Grunde gelegt. Die stündliche Kohlensäure-Abgabe in Wohnzimmern für den Menschen wurde zu 22,6 Liter Kohlensäure, in Arbeitsräumen zu 36,3 Liter angenommen. Von 13 Jahren abwärts kann man die Hälfte der Kohlensäureproduction rechnen, mit diesen Mittelwerthen lässt sich rechnen, ihre Zulässigkeit ergiebt sich aus der Annahme von Wolfshügel, der sich damit eingehend beschäftigt.

Für meine Versuche handelte es sich vorzugsweise um Der Magistrat wünscht die Klassen der neu Schulzimmer. erbauten Volksschule mit einer Ventilations-Einrichtung zu versehen, die durch die neuesten Experimente als der Vollkommenheit nahe sich erwiesen hat. Unser Baumeister verfügte über eine kleine Reihe von Apparaten. Zwar ist mir eine officielle Aufforderung des Magistrats nicht zugegangen, aber der Vorsitzende des Vereins für öffentliche Gesundheit interessirte sich sehr für die ganze Einrichtung der Schule vom Standpunkte der Hygiene aus und veranlasste mich, die Ventilationsapparate im Verein mit dem städtischen Baumeister einer möglichst gründlichen Beobachtung zu unterwerfen. Die Schrift von Wolfshügel, klar, wie sie ist und mit den nöthigen Beispielen für die Berechnung, ist mir dabei ein sicherer Führer gewesen. Pettenkofer rechnet folgendermaassen: Reine Zimmerluft darf nicht mehr wie 0,7 p. % o Kohlensäure enthalten; die Aussenluft enthält 0,5 und diese darf daher nur eine Zunahme von 0,2 erfahren. Zu jedem Volumen der mit 40 p. M. ausgeathmeten Luft muss daher = 200 Volumina d. h. das 200 fache frischer Luft hinzutreten. Wenn nun ein Mensch per Stunde im Mittel 300 Liter Luft einsthmet, so sind $300 \times 200 = 60,000$ Liter = 60 C.-Met. als stündlicher Luftwechsel nöthig. Der wirkliche Bedarf stellt sich nach Wolfshügel höher. Der mittlere Kohlensäuregehalt bei jedem Athemzuge beträgt 43,34 p. M. und das Volumen Luft bei jedem Athemzuge 500 C.C., die Zahl der Athemzüge beträgt pro Stunde 1050. Der ganze Luftbedarf ist also $1050 \times 500 = 525,000 \text{ C. C.}$ oder 525 Liter gegenüber 300 Liter nach Pettenkofer. Zu jedem Volumen dieser mit 43,34 CO² p. M. geschwängerten Luft müssen $\frac{43,34}{0.2}$ = 216,7 Volumen Aussenluft treten, also zu 525 Liter $525 \times 216,7 = 113767,5$ Liter oder 113,8 C.-Met. Luft. Auf diese Weise wird also fast das doppelte Quantum Luft zur Ventilation erfordert. Am einfachsten berechnet sich der Ventilationsbedarf nach der Schultze und Märcker'schen Formel

$$V = \frac{k}{p - q'}$$

V der Ventilationsbedarf in Cub.-Metern,

k die per Stunde ausgeathmete CO2 in C.- Met.,

p der Grenzwerth,

q der Kohlensäuregehalt der einströmenden Luft.

$$V = \frac{0,0226}{0,0007 - 0,0005} = 113 \text{ C.-Met.}$$

Meine vorjährigen sehr ausgedehnten Untersuchungen, welche sich auf Klassen fast sämmtlicher Schulanstalten bezogen, ferner auf kleinere Bierlokale und grössere Tanzsäle zeigten sehr ungünstige Resultate, im Mittel zeigten namentlich die Schulklassen einen Kohlensäuregehalt von 2 p. M. Nach der Formel $\frac{k}{p-q}$, hat also noch nicht ein Luftwechsel von 15 Cubik-Metern stattgefunden.

Um nun zu erfahren, ob das Eine oder das Andere der angewendeten Ventilationsvorrichtungen diesen Anforderungen entspricht, muss man sich gewisser Mittel bedienen, die angeben, wie viel Luft durch eine Ventilationsvorrichtung streicht, und ein solcher Apparat ist ein physikalischer; oder aber man untersucht die Menge der im Raume vorhandenen Kohlensäure durch Titriren und dieser Weg ist ein chemischer. Bei erster Methode zu messen, ist ein unabweisbares Erforderniss, dass die Luftbewegung stärker ist, als die Trägheit Dieses Verfahren, weil es mancherlei des Messinstruments. Unzuverlässigkeiten bietet, insofern als es eine Gesammtbestimmung der Nebenventilation nicht zulässt, habe ich früher unberücksichtigt gelassen. Es ist jedoch von hohem Interesse, auch nach dieser Richtung hin Beobachtungen zu machen, und zwar gewinnen ja diese Beobachtungen an Interesse, da man sie durch die chemischen Versuche mit Leichtigkeit controlliren kann. Wolfshügel empfiehlt in seiner Schrift das Recknagel'sche Anemometer, das sich wegen seiner Zierlichkeit überall einfügen lässt und überhaupt einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht hat. Da der Hauptwerth der Kohlensäure-Bestimmung in der chemischen Me-

thode besteht, so liess ich mir von den beiden Anemometern, um Kosten zu ersparen, das zu einem billigeren Preise kommen, welches aber für diese Zwecke vollkommen geeignet ist. Bei der Einführung in die rechtwinklig gebogenen Blechröhren, dem sogen. Schilke'schen Ventilator, welche der Grösse des Anemometers ziemlich entsprachen, zeigte sich nicht die mindeste Verrückung des Zeigers. Um ein solches Instrument als Maass benutzen zu können, muss, wie oben gesagt, die Lebhaftigkeit der Luftbewegung grösser sein, als die Trägheit des Messinstruments. Bei einer Lebhaftigkeit des Luftstroms, der den Zeiger des Anemometers bis auf 50 vorrückt, würden das Blechrohr der Berechnung nach 72 Cubikmeter pro Stunde Luft passiren; nun verlangt aber jede einzelne Lunge pro Stunde 113 Cubikmeter, so dass die durch das Blechrohr geleistete Ventilation gar nicht in Betracht kommt, um so weniger, als der Zeiger sich gar nicht von der Stelle bewegte und also das berechnete Minimum noch nicht einmal geleistet wurde.

Die in den Fensterflügeln angebrachten, sich um ihre Axe drehenden und nach oben sich öffnenden einzelnen Scheiben setzten das Messinstrument ebenfalls nicht in Bewegung, wahrscheinlich weil hier nicht Luftbewegung in einer Richtung stattfindet, sondern ein Zuströmen von kalter gleichzeitig mit einem Abströmen von warmer Luft vor sich geht, die sich ziemlich aufheben, und weder auf der einen noch auf der andern Seite eine Bewegung auf das Messinstrument ausüben. Das Anemometer in den Munde'schen Ventilator eingeführt, liess den Zeiger bis auf den Theilstrich 30 vorrücken, was der Berechnung nach einen Luftabzug von 71 Cub. - Meter pro Stunde ergab. Wo 71 Cub. - Meter abziehen, müssen natürlich wenigstens ebensoviel an frischer Luft eindringen und würde der Munde'sche Ventilator also dem Bedürfnisse von einer Person nahezu genügen. In Wirklichkeit rechnet aber Professor Recknagel auf eine Person nur 20 Cubik-Meter sicher, weil er die andern 80 Cubik-Meter. als wahrscheinlich durch Ritzen, Spalten, Fenster, Thüren sich vollziehend annimmt und auch vielleicht geringere Ansprüche

stellt. Der Munde'sche Ventilator ist also den physikalischen Beobachtungen nach von den angewendeten Ventilationsmitteln das wirksamste. Natürlich genügt auch er den gemachten Anforderungen noch lange nicht, da bei einer Gesammtzahl von 47 Kindern nach Recknagel 47 × 20 Cubik-Meter Luftzufuhr pro Stunde verlangt werden, das ist 940 Cubik-Meter, und in Wirklichkeit nur 71 Cubik-Meter geleistet worden sind. Dem oberwähnten physikalischen Resultate entsprach auch das chemische. Immer wurden reichliche Mengen Kohlensäure gefunden.

Der Schilke'sche Ventilator ist in der Weise construirt, dass ein Blechrohr von 7-9 Cm. Durchmesser von aussen in der Höhe der Dielen in das Schulzimmer tritt und im rechten Winkel an der Wand 1,70 Meter in die Höhe läuft. Das Rohr ist oben offen, kann aber mittels eines Deckels verschlossen werden. Gegen die Strasse ist die Oeffnung durch ein Gitterwerk geschlossen. Dieser Ventilator verlangt, dass die kalte Luft steigt, was aber für gewöhnlich nicht stattfinden wird, vielmehr wird dieselbe nur dann auf diesem Wege in die Räume eindringen, wenn ein lebhafter Luftdruck auf dem Gebäude liegt, wie dies auch spätere Versuche erwiesen. Auch die Beobachtungen des Ordinarius von der beobachteten Klasse stimmten hiermit überein. klagte, dass entweder gar kein Luftzuzug stattfände, oder aber eine so unangenehme Kühle sich bemerkbar mache, dass die Deckel der Ventilatoren geschlossen werden müssten.

Der Munde'sche Ventilator ist für Privatwohnungen sehr zu empfehlen. Nach der Rechnung des Professor Recknagel entspricht derselbe den Bedürfnissen an frischer Luft für drei Personen vollständig. Derselbe besteht in einer Eisenblechröhre, welche ca. 16 Cm. Durchmesser hat. Diese Röhre wird nahe der Decke im Schornstein angebracht und steigt in der Schornsteinwand in einem Winkel von 45 Grad auf und zwar genau in der Dicke der Mauer, damit der etwa im Schornstein herabgleitende Feger sich nicht verletzt. Bei der Reinigung des Schornsteins wird die Oeffnung durch eine Klappe geschlossen. Ein Zurücksteigen des Rauches ist nicht

zu fürchten, wie vielfach angebrachte Ventilatoren bewiesen haben; einmal im Schornstein, nimmt der Rauch wohl mit Schnelligkeit seinen Weg nach oben ins Freie, aber nicht zurück. Die Oeffnung macht man verschliessbar durch eine Klappe, und wenn dies Alles in Messingblech ausgeführt wird, hat die Vorrichtung selbst im sogenannten "Guten Zimmer" nichts Beleidigendes für das Auge.

Das Recknagel'sche Anemometer bildet einen Kreis, welcher in 360 Theile getheilt ist. In der Mitte ist ein Zeiger angebracht, welcher durch vier kleine Flügel in Bewegung gesetzt wird und dem eine verborgene Feder in der inneren Axe Widerstand leistet. Die Geschwindigkeit V (in Metern pro Secunde) hängt mit der Anzahl der abgelesenen Grade (n) durch die practisch und theoretisch bewährte Formel $V=0.27\ \sqrt{n}$ zusammen.

Hält man das Instrument in die Mitte der Ventilationsöffnung, so erhält man die grösste Geschwindigkeit, multiplicirt diese Zahl mit ²/₃, so erhält man die mittlere.

Die in der Secunde passirenden Luftmengen erhält man, wenn man den in Quadratmetern ausgedrückten Oeffnungsquerschnitt mit der mittleren Geschwindigkeit multiplicirt.

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde in folgender Weise ausgeführt: 7,2 Barythydrat wurden zum Liter gelöst und 0,4 Chlorbarium zugesetzt, um die Rückbildung von Oxalsäure, Baryt und kohlens. Baryt zu verhindern. 100 Cubik-Centimeter brauchen dann genau 100 Millig. Kohlensäure zur Sättigung.

Eine 3 bis 4 Liter grosse Flasche, deren Grösse auf den Wassergehalt von + 4° genau berechnet war, wurde mittels eines Blasebalgs voll der zu untersuchenden Luft gepumpt und mittels einer Pipette 50 Cub.-Centim. der Barytlösung hineinlaufen gelassen.

Nach ½ Stunde wurde die Flasche noch einmal tüchtig umgeschwenkt und 25 Cub.-Centim. davon mittels einer Oxalsäure abtitrirt. Diese Lösung wird bereitet, indem man 2,864 Oxalsäure zum Liter auflöst. Sie entspricht genau der

Barytlösung und gleiche Volumina sättigen sich. Als Index dient ungeleimtes Curcumapapier, welches durch die kleinste Spur freies Barythydrat lebhaft gebräunt wird. Die Anzahl der Cubik-Centim. wurde verdoppelt, da nur die Hälfte des angewandten Barytwassers abtitrirt wurde. Was also nicht durch die Kohlensäure neutralisirt war, musste durch Oxalsäure ersetzt werden. Es darf nicht vergessen werden bei der Berechnung, dass der Inhalt der Flasche durch 50 Cub.-Centim. Barytlösung um 50 Cub.-Centim. verringert wird. Nun wird unter Berücksichtigung von Baro- und Thermometerstand die Kohlensäure nach folgender Rechnung festgesetzt:

5413 C.C. Luftinhalt der Flasche,

50 C. C. ab für Barytlösung,

5363 C.C. Luft.

Von den 50 C.C. Barytwasser wurden 25 C.C. mit Oxalsäure abtitrirt; sie gebrauchten 19,5, das macht für 50 das Doppelte = 39 C.C. Oxalsäure. 50 — 39 = 11 Barytwasser, welche durch die vorhandene Kohlensäure neutralisirt waren.

In 5363 C.C. waren also 11 Mg. Kohlensäure. 1 Mg. Kohlensäure bis 0° und 760 M.M. Barometerstand = 0,503 Kohlensäure, also enthalten 5363 C.C. Luft 5,5 Kohlensäure. Diese 5363 C.C. Luft auf 760 Millimeter Barometerstand und 0° , gegenüber 718 M.M. und + 19,2°, bei welchen die Bestimmung gemacht war, ergab in 1000 Theilen 1,16 Theile Kohlensäure

 $\frac{5363 \cdot 718}{760 \cdot (1 + [19,2-0,00367])}.$

Die gesammten Untersuchungen wurden in der Quinta der hiesigen Realschule vorgenommen. Die Klasse hat vier Fenster nach Norden und die Thür öffnet sich nach Osten auf die Hausflur. Die Stube hat einen cubischen Inhalt von ca. 170 C.-M., und hat an Ventilationsöffnungen jene erwähnten 4 Scheiben, in jedem Fenster eine, 2 Schilke'sche und 1 Munde'schen Ventilator. Die ausgeathmete Kohlensäure ist immer das Resultat von 45 Minuten und 47 Schülern und einem Lehrer. Die Luft wurde an der der Thür entgegen-

gesetzten Wand in drei Höhen abgefangen, am Fussboden, an der Decke und in der Mitte.

Den 14. März: Alle Ventilationen geschlossen. Barometerstand 738,5 Cm. Aussentemperatur + 5° C. Trübes Wetter. Schnee. Starker Westwind.

Decke: Die Luft nahe der Decke + 15°C. Die Untersuchung oder vielmehr das Auffangen der Luft fand dies eine Mal nach fast 3 stündigem Unterricht statt, in Folge eines Irrthums. Der Eindruck der Luft war ein höchst bedrückender, 3 Knaben hatten den Lehrer um ihre Entlassung gebeten. Der Gehalt betrug in 1000 C. 5,6 C.-C. Kohlensäure.

Mitte: Die Luft von der Temperatur 16°C. enthielt in 1000 C. 4,4 C.-C. Kohlensäure.

Fussboden: 14° C. 5,5 Kohlensäure in 1000.

Den 15. März: Nur die beiden Schilke'schen Ventilatoren geöffnet. Der Wind ist so stark, dass die beiden Blechröhren in der Nähe ein deutlich vernehmbares Geräusch geben. Man empfindet in der Nähe der Oeffnungen einen empfindlichen Zug. Versuche mit dem Anemometer konnten leider nicht gemacht werden, da dasselbe zwar schon bestellt, aber noch nicht angekommen. Barometerstand 738. Aussentemperatur 5°C. Trüber Himmel. Sehr starker Norwestwind.

Decke: 15,5° C. 2,8 in 1000.

Mitte: 17° C. 2,6 in 1000.

Fussboden: 13° C. 2,9 in 1000.

Den 16. März: 4 Scheiben, welche sich nach oben zu um ihre Axe drehen, sind geöffnet, alle anderen Ventilationen geschlossen. Barometer 732. Aussentemperatur + 5° C. Trüber Himmel. Heftiger Nordwestwind.

Decke: 23° C. 3,3. Mitte: 18° C. 2,3.

Fussboden: 20° C. 2,7.

Den 17. März: 4 Scheiben und beide Schilke'sche Ventilatoren geöffnet. Barometerstand 735. Temperatur 7° C. Die Sonne liegt auf den Fenstern. Schwacher NW.-Wind.

Decke: 22° C. 5,3 in 1000. Mitte: 18° C. 4,7 in 1000.

Fussboden: 19° C. 4.6 in 1000.

Der Kohlensäuregehalt ist annähernd derselbe wie am 14., wo alle Ventilationen geschlossen waren; das allgemeine Befinden aber ist besser, Keiner klagt über Unwohlsein.

Den 19. März: Der Munde'sche Ventilator ist allein geöffnet. Barometer 735. Thermometer + 7° C. Ostwind und Sonnenschein.

Decke: + 19° C. 4,4 Kohlensäure. Mitte: + 15° C. 4,2 Kohlensäure.

Fussboden: + 16,5° C. 3,9 Kohlensäure.

Den 20. März: Der Munde'sche Ventilator und die beiden rechtwinklig gebogenen Röhren. Barometer 731. Thermometer + 6°C. NO.-Wind und trübes Wetter.

Decke: $+23^{\circ}$ C. 4,6. Mitte: $+18^{\circ}$ C. 4,7.

Fussboden: + 17,5° C. 4,3.

Den 21. März: Munde's Ventilator, 4 Ventilationsscheiben und die Schilke'schen Ventilatoren geöffnet. Schönes Wetter und Sonnenschein. Barometer 727 Cm. Thermometer + 8° C.

Decke: $+23^{\circ}$ C. 4,4 CO². Mitte: $+18.5^{\circ}$ C. 4,3 CO².

Fussboden: + 19° C. 3,7 CO2.

Der Anfang der Osterferien beendete meine Untersuchungen. Es sind im Ganzen $3 \times 7 = 21$ Beobachtungen gemacht worden. Ich fasse dieselben hier noch einmal zusammen:

Am 1. Tage: Keine Ventilation.

- 2. Nur die rechtwinklig gebogenen Blechröhren.
- 3. Nur die Scheiben, die sich um die Axe drehen.
- 4. Alle Blechröhren und Scheiben geöffnet.
- 5. Allein der Munde'sche Ventilator.

- Am 6. Tage: Der Munde'sche Ventilator und Blechröhren.
 - Munde's Ventilator, Blechröhren und die 7. 4 Scheiben.

Nehme ich nun aus der in drei verschiedenen Höhen abgefangenen Luft den Mittelgehalt der Kohlensäure, so beträgt derselbe:

| 1) Bei keiner Ventilation | | 5.2 |
|--|-----|-----|
| 2) Nur bei rechtwinklig gebogenen Blechröhren . | | |
| 3) Nur bei 4 Scheiben | | • |
| 4) 2 Blechröhren und 4 Scheiben | | |
| 5) Der Munde'sche Ventilator allein | | |
| 6) 2 Blechröhren, Munde's Ventilator | | - |
| 7) 9 Rlechröhren Munde's Ventilator und 4 Scheil | han | - |

7) 2 Blechröhren, Munde's Ventilator und 4 Scheiben.

Ein kurzer Ueberblick zeigt, dass der 2. und 3. Versuch die günstigsten waren. Geht man der Sache näher auf den Grund, so findet man, dass beim 2. Versuche nur die Blechröhren, beim 3. nur die um ihre Axe sich drehenden Scheiben als Ventilatoren wirkten, dass dagegen beim 4. 6. und 7. Versuche alle Ventilatoren geöffnet waren und das Resultat dennoch ein viel ungünstigeres war. Es muss daher das günstige Resultat in einer anderen Ursache gesucht werden und diese glaube ich in dem starken Nord-West gefunden zu haben, welcher an diesem Tage stark auf das Gebäude drückte. Die Ventilation hat aber nicht allein durch die Ventilationsöffnungen stattgefunden, die Aussenluft hat ihren Eintritt durch alle Spalten, Risse und Löcher, ja sogar durch das Mauerwerk genommen und hierdurch wurde das günstige Resultat ermöglicht.

Auf dem Wege der Diffusion findet ein beständiger Ausgleich der kohlensäurereichen Zimmerluft gegen die reine Aussenatmosphäre statt, selbst durch die dicksten Wände, vorausgesetzt, dass dieselben nicht nass sind. Humboldt machte schon 1810 die Beobachtung im pariser Theater, dass 1/e Stunde nach der grossen Oper der Kohlensäuregehalt wieder ganz normal war, und ähnliche aber noch präcisere Beobachtungen hat Pettenkofer wiederholt angestellt.

Das Ergebniss meiner Untersuchungen ist für die an unsern Schulen ausgeführten Ventilationen kein günstiges. Die Quinta der Realschule ist im Ganzen bereits mit 9 Ventilationsöffnungen versehen, ohne dass man dadurch wesentlich etwas erreicht hätte, und ich halte es für eine besondere Pflicht darauf aufmerksam zu machen, denn es ist eine tief im Charakter des Menschen begründete Schwäche, sein Gewissen mit einer oberflächlichen Einrichtung abzufertigen und dabei das Bessere, hier die Lüftung in den Zwischenviertelstunden, zu versäumen. Gegenüber der hohen Anforderung der Hygiene kann ich die bisher getroffenen Einrichtungen nur als eine Beruhigung für ventilationsbedürftige Gemüther betrachten und es muss der Zukunft überlassen werden, an deren Stelle etwas Vollkommeneres und Befriedigenderes einzuführen.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle.

Von Privatdocent Dr. Ernst Schmidt.

II. Ueber einige Bestandtheile der Cubeben.

Vor längerer Zeit habe ich mich mit einer Untersuchung der Bestandtheile der Cubeben beschäftigt, deren Resultate im Auszuge sich in diesem Archiv B. 191, p. 1 vorfinden. Unter diesen habe ich auch das Cubebenstereopten, eine campherartige Verbindung, welche sich aus altem ätherischem Oel abscheidet, näher untersucht und ihm, gestützt auf mehrere Analysen, die Formel $C^{15}H^{26}O=C^{15}H^{24}+H^{2}O$ zuertheilt, dasselbe also so als ein Hydrat des Cubebenöls charakterisirt.

Obschon meine damaligen Angaben von Schaer und Wyss*) später vollkommen bestätigt worden sind, so scheint es doch, als ob noch nicht alle Zweifel über die Natur jenes Körpers geschwunden sind, wenigstens glauben Jobst und

^{*)} Archiv d. Pharmac. B. 206, p. 316.

Hesse*) bei Besprechung einer Anzahl von Verbindungen, welche dem von ihnen aus der Ditarinde isolirten Echicerin isomer sind, auch in dem Cubebencampher einen derartigen Körper zu erkennen und ertheilen ihm so die Formel C¹⁵ H²⁴ O, welche die eines Oxydationsproductes des Cubebenöls sein würde.

Um diesen Zweiseln zu begegnen, habe ich diesen Körper, den ich in letzterer Zeit in grösseren Mengen unter den Händen hatte, einer erneuten Untersuchung unterworsen und kann nur meine früheren Angaben, auch in Betreff des Schmelzpunktes bestätigen. Letzterer wurde von Schaer und Wyss bei 67° gesunden, nach meinen Angaben bei 65°.**)

Die mehrfach von einem Materiale, welches eben so rein war, wie das zu meinen früheren Versuchen verwandte, ausgeführten Analysen führen, ebenso wie jene zu der Formel: $C^{15}H^{26}O = C^{15}H^{24} + H^{2}O$.

Es wurden jetzt folgende Daten ermittelt:

- 1) 0,2132 des aus Alkohol umkrystallisirten Cubebenstereoptens lieferten 0,634 CO² und 0,2256 H² O.
 - 2) 0,21625 Substanz lieferten 0,640 CO² und 0,2275 H²O.

Es wurde früher von mir gefunden:

Zur weiteren Uebersicht mögen auch hier die von Schaer und Wyss ermittelten Zahlen, sowie die älteren Daten, auf

^{*)} Repert. d. Pharm. B. 25. p. 105.

^{**)} Nach nochmaliger Bestimmung mit einem in ¹/₁₀ getheilten neuen Normalthermometer jedoch bei 66,5°.

welche ich in meiner früheren Abhandlung bereits hingewiesen habe, Platz finden.

| | Sch | aer und W | yss. | Blanche | t und Sell. | Aubergier. | | |
|--------------|-------|-----------|-------|---------|-------------|------------|-------|--|
| | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 1. | 2. | |
| \mathbf{C} | 80,99 | 81,42 | 80,80 | 80,4 | 80,6 | 76,57 | 77,33 | |
| \mathbf{H} | 11,57 | 11,16 | 11,38 | 11,7 | 11,5 | 11,90 | 11,79 | |
| 0 | 7,44 | $7,\!42$ | 7,82 | | | | | |

Als weiteres Argument für die Hydratnatur des Cubebenstereoptens ist bereits von Schaer und Wyss angeführt worden, dass bei der Destillation von ganz entwässertem Cubebenöl stets eine Bildung von Wasser auftritt, welche wohl nur auf eine theilweise Spaltung des darin gelösten Hydrats zurückzuführen ist. Dass aus diesem Körper in der That Wasser abzuspalten ist, ergiebt sich, wenn man denselben im zugeschmolzenen Rohr auf eine Temperatur von 200—250° erhitzt; ja sogar schon bei der einfachen Destillation dieses Camphers tritt eine theilweise Spaltung ein, indem in beiden Fällen Wassertropfen zu beobachten sind, die weiter sich durch eine starke Trübung bemerkbar macht, wenn man die betreffende Masse in trocknem Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther löst.

Weiter habe ich die Beobachtung gemacht, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur dieses Stereopten in Cubebenöl und Wasser zerlegt wird. Bewahrt man nemlich dasselbe längere Zeit über Schwefelsäure auf, so fängt es allmählig an zu schmelzen und verwandelt sich schliesslich in eine vollständig durchsichtige, ölige Flüssigkeit, welche entsprechend dem hochsiedenden Cubebenöl zwischen 250 und 260° siedete. Auch unter der Luftpumpe sind zu dieser Spaltung 2 bis 3 Wochen erforderlich. Ich habe dieses Oel analysirt und gefunden, dass es mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff und Sauerstoff enthält, als das Cubebenstereopten, aus dem es entstanden ist.

Es wurden hierfür folgende Zahlen ermittelt: 0,217 dieses Oeles lieferten 0,6645 CO² und 0,2095 H²O.

| | Berechi | | |
|--------------|-----------|---------|-----------|
| | C12 H36 O | C15 H24 | Gefunden. |
| \mathbf{C} | 81,08 | 88,26 | 83,52 |
| \mathbf{H} | 11,71 | 11,74 | 10,73 |
| 0 | 7,21 | | 5,75. |

Wenn auch diese Daten mit der Formel des Kohlenwasserstoffs C¹⁵ H²⁴ bei weitem noch nicht übereinstimmen, so ist doch die Vermehrung des Kohlenstoffgehalts um nahezu 3 Proc. schon ein entschiedener weiterer Beweis für die Hydratnatur des Cubebenstereoptens, da wohl nur bei einem solchen unter jenen Versuchsbedingungen durch Wasserabgabe eine solche bewirkt werden kann. Ein Oxydationsproduct von der Formel C¹⁵ H²⁴ O würde seine Zusammensetzung in jener Weise nicht haben ändern können. —

Dass nun die von dem umgewandelten Stereopten ermittelten Zahlen nicht besser mit dem reinen Kohlenwasserstoff C¹⁵ H²⁴ übereinstimmen, kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass einestheils jenes aus dem Hydrat allmählig ausgeschiedene Oel jedenfalls trotz seiner flüssigen, vollständig homogenen Beschaffenheit immer noch reichliche Mengen davon aufgelöst enthält, anderntheils es auch wohl in dem Momente der Abscheidung noch mehr zu einer partiellen Oxydation neigt, als dies an und für sich bei dem gewöhnlichen Cubebenöle der Fall ist.

Dem Cubebenöle kommt, wie ich früher aus dessen Verbindung mit Salzsäure ableitete, als einfachster Ausdruck die Formel C¹⁵ H²⁴ zu. Bezüglich des Schmelzpunktes jener salzsauren Verbindung, deren Zusammensetzung ich als C¹⁵ H²⁴ (HCl)² ermittelte und die durch die Untersuchungen von Ogliatore, *) dem die meinigen ganz unbekannt zu sein gewesen scheinen, bestätigt worden ist, möchte ich nur erwähnen, dass derselbe bei 118° und nicht bei 120—125° liegt.

Die Untersuchungen von Ogliatore scheinen mit einem ätherischen Oele sehr alter Cubeben ausgeführt zu sein, indem dasselbe, abgesehen von ganz kleinen Mengen eines bei 158

^{*)} Berichte d. d. chem. Ges. VIII, p. 1357,

bis 163° siedenden Kohlenwasserstoffes über 260° destillirte. wogegen in ganz frischen Cubeben, wie ich früher gezeigt habe, ein specifisch leichterer, gegen 210° siedender Antheil und ein specifisch schwererer, gegen 250° siedender vorhanden ist und erst in dem Maasse, wie die Cubeben älter werden, verschwindet jenes erstere Oel, indem es sich in ein specifisch schwereres und entsprechend höher siedendes verwandelt, welches dann nach den Untersuchungen von Schaer und Wyss und, wie ich mich selbst in letzterer Zeit zu überzeugen Gelegenheit hatte, sich kaum noch durch Fractionirung in jene beiden Bestandtheile zerlegen lässt, indem der Siedepunkt ganz allmählig von 160 - 260° steigt.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen habe ich auch das Cubebin, welches ich früher als ein krystallisirbares Harz charakterisirte und ihm die Formel C33 H34 O10 zuertheilte, nochmals analysirt, einestheils weil in den Daten von Soubeiran und Capitaine,*) denen von Heldt,**) welche sich der Formel C30 H30 O9 (C. 67,41 Proc., H. 5,61 Proc.) anpassen, und den meinigen Differenzen obwalten, anderentheils ich mich überzeugte, dass das früher von mir analysirte Material, trotz mehrfacher Umkrystallisation, noch eine kleine Menge anorganischer Bestandtheile zurückgehalten hatte, was mir damals entgangen war. Meine neueren Analysen haben daher im Durchschnitt 0,5 Proc. C. mehr ergeben als die früheren.

Es wurden ermittelt folgende Daten:

| 1) | 0,1565 | Substanz | lieferte | 0,387 | COs | und | 0,0800 | H ² O. |
|----|--------|----------|----------|-------|-----|-----|--------|-------------------|
| 2) | 0,230 | - | - | 0,566 | - | _ | 0.1165 | - |

0,566 -

0,1165

| | Berechnet für | Gefunden | | | | |
|--------------|---------------|----------|-------------|--|--|--|
| | Cso Hso Os | 1. | . 2. | | | |
| \mathbf{c} | 67,41 | 67,44 | 67,11 | | | |
| H | 5,61 | 5,68 | 5,63 | | | |
| 0 | 26,98 | | | | | |

^{*)} Annal. d. Chem. 31. p. 190.

^{**)} Archiv d. Pharm. 191, S. 32.

Die früheren Analysen hatten ergeben:

| | Capi | Berechnet für | | | | | | | |
|--------------|-------------|---------------|------------|--|--|--|--|--|--|
| | 1. | 1. 2. 3. | | | | | | | |
| \mathbf{c} | 67,05 | 66,73 | 66,93 | 68,00 | | | | | |
| \mathbf{H} | 5,80 | 5,48 | 5,64 | 5,33 | | | | | |
| 0 | | | | 26,67. | | | | | |
| | | | Schmidt | | | | | | |
| | | Sch | midt | Berechnet für | | | | | |
| | 1, | Sch 2. | midt 3. | Berechnet für C ⁸⁸ H ⁸⁴ O ¹⁰ | | | | | |
| C | 1. 66,85 | | | | | | | | |
| C H | | 2. | 3. | C88 H84 O10 | | | | | |

Nach meinen neueren Analysen stehe ich nicht an die von Heldt vorgeschlagene Formel C³⁰ H³⁰ O⁹, welche nach der Gleichung

$$2 C^{15} H^{24} + 18 O = 9 H^2 O + C^{80} H^{80} O^9$$
 das Cubebin als ein einfaches Oxydationsproduct des Cubebenöls erscheinen lässt, zu acceptiren.

III. Zur Kenntniss der Bildung des Allylsenföls.

Von den Verbindungen der Formel $\frac{C^3 H^5}{CNS}$ kennt man, je nachdem der Schwefel oder der Stickstoff die Bindung der Sulfocyangruppe CNS an ein Kohlenstoffatom des einwerthigen Allylrestes

$$\mathbf{C^3} \ \mathbf{H^5} = \mathbf{H} - \mathbf{C} = \mathbf{C} - \mathbf{C} - \mathbf{H}$$

bewirkt, zwei isomere, das eigentliche Allylsenföl und das Rhodanallyl.

Die Untersuchungen von G. Gerlich*) zeigen nun, dass bei Einwirkung von Bromallyl auf Schwefelcyankalium, sobald

^{*)} Berichte d. deutsch. chem. Ges. VIII, 650.

dieselbe sich bei einer Temperatur von 0° vollzieht, nur Rhodanallyl und kein Senföl gebildet wird, dass dagegen letztere Verbindung sich sofort durch den Geruch bemerkbar macht, sobald die Flüssigkeit erwärmt wird. Es ist somit also der Nachweis geliefert, dass bei der künstlichen Darstellung des Allylsenföls zuerst das isomere Rhodanallyl gebildet wird und dieses erst durch die Anwendung von Wärme sich zu dem eigentlichen Senföle umlagert. —

Es schien mir nicht ohne Interesse, die Verhältnisse zu studiren, unter denen sich jener Körper aus der in den schwarzen Senfsaamen vorhandenen Myronsäure bildet, resp. zu ermitteln, ob der Körper $\frac{C^3H^5}{CNS}$, welcher nach den wichtigen Untersuchungen von Will und Körner*) sich nach der Gleichung $C^{10}H^{18}NKS^2O^{10} = C^6H^{12}O^6 + C^3H^5CNS + KHSO^4$ durch die fermentartige Wirkung des Myrosins bildet, als reines Allylsenföl zu charakterisiren ist, oder ob auch hier bei niederer Temperatur der Bildung desselben die des isomeren Rhodanallyls vorhergeht, oder ob eventuell beide Körper gleichzeitig auftreten.

— Ich habe diese Fragen durch Behandlung reinen myronsauren Kalis, dargestellt nach den Angaben von Will und Körner, bei einer Temperatur von 0° mit Myrosinlösung (filtrirtem Auszug von weissem Senf), zu entscheiden gesucht.

Wurden beide Körper in verdünnten wässrigen Lösungen gemischt, oder gepulverter schwarzer Senf mit Eiswasser zum Brei angerührt, so trat nach kurzer Zeit der intensive Geruch nach Senföl auf, es war somit documentirt, dass also auch bei 0° die Zerlegung der Myronsäure sich unter Bildung von Allylsenföl vollzieht.

Es zeigten sich jedoch bei einer weiteren Untersuchung, dass das so gebildete und durch Ausschütteln mit Aether aus der wässrigen Lösung erhaltene Senföl kleine Quantitäten des isomeren Rhodanallyls beigemengt enthält. Wurde

^{*)} Annal. d. Chem. 125. p. 260.

nemlich der nach dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Senföllösung bleibende Rückstand zunächst in der Kälte, dann unter Anwendung von Wärme mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so gab die Flüssigkeit nach dem Eindampfen und Ansäuren intensive Rhodanreaction auf Zusatz von Eisenchlorid. Da das Allylsenföl unter diesen Verhältnissen eine derartige Reaction bekanntlich nicht liefert, so war somit gezeigt, dass bei der Zerlegung der Myronsäure bei niederer Temperatur gleichzeitig Senföl und das ihm isomere Rhodanallyl auftreten. —

— Ob nun bei einer noch unter 0° liegenden Temperatur gleichzeitig auch beide Körper auftreten, oder nur Rhodanallyl — vorausgesetzt, dass das Myrosin hier noch seine fermentartige Wirkung ausübt — habe ich vorläufig nicht entscheiden können.

Es scheint mir jedoch das letztere zweifelhaft, da nach den Untersuchungen von Gerlich bei 0° noch keine Umlagerung des Rhodanallyls eintritt, somit also das durch Zerfallen der Myronsäure bei jener Temperatur gebildete Senföl wohl nicht erst als ein Umwandlungsproduct des zunächst entstandenen isomeren Rhodanallyls zu betrachten ist.

IV. Ueber Bromoform.

Ueber das specifische Gewicht des Bromoforms finden sich in den Lehrbüchern zwei Angaben, welche wesentlich differiren, indem nach der einen dasselbe 2,13 (Löwig, Annal. d. Chem. 3. 295), nach der anderen 2,90 bei 12° (Cahours Annal. d. Chem. 63, 352) beträgt.

Eine Wiederholung der Bestimmung des specifischen Gewichts eines durch die Analyse auf seine Reinheit geprüften, bei 149 — 150° siedenden Bromoforms ergab bei 14,5° 2,775, Cahours fand 2,90 bei 12°.

Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

0,251 Bromoform lieferte 0,560 Ag Br.

42 E. Schmidt, Jodwasserstoffs. u. bromwasserstoffsaur. Morphin.

| I | Berechnet für | |
|---------------|---------------------|-----------|
| | C H Br ⁸ | Gefunden. |
| \mathbf{C} | 4,74 | |
| H | 0,40 | |
| \mathbf{Br} | 94,86 | 94,94. |

V. Ueber jodwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Morphin.

Bezüglich des jodwasserstoffsauren Morphins, welches neben den salzsauren und schwefelsauren Salzen arzneiliche Verwendung findet, bemerkte Pelletier,*) dass dasselbe, erhalten durch Auflösen von Morphin in Jodwasserstoffsäure ein weisses, seideglänzendes, in Wasser leicht lösliches Salz sei, wogegen nach Winkler**) diese Verbindung, dargestellt durch Wechselwirkung von Jodkalium und essigsaurem Morphin ein in Wasser kaum lösliches Salz bildet. Da auch die Angaben über den Krystallwassergehalt unbestimmt sind, so hatte es den Anschein, als seien beiden Körper wesentlich von einander verschiedene Präparate.

Dass dies indessen nicht der Fall ist, mögen diese Versuche zeigen.

Ich habe dieses Salz nach beiden Darstellungsmethoden bereitet und gefunden, dass die dabei erhaltenen Präparate weder in der Zusammensetzung, noch in der Löslichkeit, noch in ihren sonstigen Eigenschaften irgend welche Verschiedenheiten zeigen. Beide Verbindungen krystallisiren in langen, seidenglänzenden, zu Rosetten gruppirten Nadeln, denen die Zusammensetzung $C^{17}H^{19}NO^3HJ+2H^2O$ zukommt. Die zwei Molecüle Krystallwasser verlieren beide bei 100° , um sie beim Stehen an der Luft wieder vollständig aufzunehmen. In kaltem Wasser lösen sie sich nur wenig, leichter dagegen in heissem.

Die Analysen der nach beiden Darstellungsmethoden bereiteten Salze lieferten folgende Zahlen:

^{*)} Gmelin, organ. Chem. VII, 1341.

^{**)} Chem. Centralbl. 1851, 146.

```
A. Aus essigsaurem Morphin mit Jodkalium bereitet.
1) 0,5316 Substanz verlor bei 100° 0,0400 H<sup>2</sup>O.
                                   1000 0,0335
2) 0,4196
             Berechnet für
                                        Gefunden.
        C17 H19 NO3 HJ + 2 H2O
                                     1.
                                                  2.
     H<sub>2</sub>O
                                   7,53
                                                7,99.
                 8.02
3) 0,3861 wasserfreies Salz lieferte 0,2215 Ag J.
                 Berechnet für
                 C17 H19 NO8
                                          Gefunden.
         HJ
                    31,23
                                            31,24.
     Aus Morphin durch Auflösen in HJ bereitet.
1) 0,5895 Substanz verlor bei 100° 0,0475 H<sup>2</sup>O.
2) 0,2080
                                        0,0163
              Berechnet für
                                          Gefunden.
        C^{17}H^{19}NO^8HJ + 2H^2O
                                        1.
   H2O
                  8,02
                                      8,05
                                                   7,84
```

3) 0,542 wasserfreies Salz lieferte 0,313 Ag J.

Berechnet für C¹⁷ H¹⁹ NO³ HJ .

Gefunden.

HJ 31,23

31,45.

Da auch über das jetzt gleichfalls mannigfach angewandte bromwasserstoffsaure Morphin mir in der Literatur bezüglich seiner Zusammensetzung keine Angaben vorgekommen sind, habe ich auch diese Verbindung durch Neutralisation von Bromwasserstoffsäure mit Morphin dargestellt und sie der Analyse unterworfen.

Es krystallisirt dasselbe ähnlich dem jodwasserstoffsauren Salz in langen, weissen Nadeln, die zu dichten Büscheln gruppirt sind. Dasselbe enthält 2 Molecüle Krystallwasser, welche es bei 100° verliert, so dass demselben die Formel C¹⁷ H¹⁹ NO³ HBr + 2 H² O zuzuertheilen ist. —

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

- 1) 0,501 Substanz verlor bei 100° 0,0510 H²O. 2) 0,285 - - - 0,0295 -
- 3) 0,4004 - 0,0407
- 4) 0,295 - 0,029

44 E. Holdermann, Vorkommen v. Ammoniak in weinsteinsaur. Salzen.

- 5) 0,327 Substanz verlor bei 100° 0,0325 H2O.
- 6) 0,282 - - 0,0260 -
- 7) 0,682 - 0,0624
- 8) 0,4925 - - 0,0430 -
- 9) 0,3286 - 0,03050 -
- 10) 0,2228 - 0,0201

In Procenten ausgedrückt:

Vorstehende Bestimmungen, welche von einem Material einer grösseren Anzahl von Darstellungen und Umkrystallisationen ausgeführt wurden, nähern sich am meisten der für 2 Molecüle berechneten Krystallwassermenge, welche 8,95 Proc. erfordert.

2½ Molecül H²O entsprechen 10,95 Proc., 3 Molecüle H²O 12,85 Proc.

0,2555 wasserfreie Substanz ergab 0,1305 Ag Br.

- Berechnet für
C¹⁷ H¹⁹ NO³ HBr Gefunden.
BrH 22,13 22,01

In den Löslichkeitsverhältnissen nähert sich das bromwasserstoffsaure Morphin mehr dem salzsauren Salz, als dies bei der jodwasserstoffsauren Verbindung der Fall ist.

Halle a/S. im März 1877.

Ueber das Vorkommen von Ammoniak in weinsteinsauren Salzen.

Von Dr. E. Holdermann, in Heidelberg.

Bei Gelegenheit der Darstellung von Fehling'scher Lösung beobachtete ich, dass bei der unter Erwärmen vorgenommenen Auflösung des Tartarus natronatus in Natronlauge eine erhebliche Ammoniakentwicklung stattfand. Der Tartar. natron. wie die Natronlauge waren von einer sehr renommirten chemischen Fabrik direct bezogen und vor ihrer Anwendung auf Identität geprüft und bezüglich der chemischen Reinheit als den Anforderungen der Pharmacopoea Germanica entsprechend befunden worden.

Während ich über die Art und Weise, wie das Ammoniak wohl in die Verbindung gekommen sein möge, nachdachte, drängte sich mir unwillkürlich die Vermuthung auf, es sei analog, wie dies beim Ammoniakalaun der Fall ist, die fixe Basis theilweise durch Ammoniak substituirt, wesshalb ich mich entschloss, eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks vorzunehmen, deren Ergebniss ich hiermit mittheile.

Es wurde zuerst ein roher Versuch gemacht, um dann bei der genauen Bestimmung mit grösserer Sicherheit arbeiten zu können.

2 g. des Tartar. natron. wurden mit hinreichend viel Liquor Kali caustici, der mit etwa 2 Thl. Wasser verdünnt war, destillirt und das dabei entbundene Ammoniak in 100 C.C. 1/10 Normalschwefelsäure geleitet und die Schwefelsäure wieder mit ¹/₁₀ Normalnatron zurücktitrirt. Es waren hierzu ca. 95 C.C. erforderlich, mithin 5 C.C. der Säure durch das Ammoniak neutralisirt. 1 C.C. der Säure entspricht 0,0018 Ammonium NH4, folglich waren in den 2 Gramm Tart. natron. 5×0.0018 g. Ammonium enthalten, was etwa $0.4^{\circ}/_{0}$ entspricht. Zur genauen Ammoniakbestimmung wurden nun 4,925 Tartar. natron. mit KHO destillirt und das entwickelte Gas in 50 C.C. 1/10 Normal-Schwefelsäure aufgefangen, nach beendigter Destillation das in dem Apparat befindliche Gas vermittelst eines Aspirators durch die Säure geleitet. wurden nun zum Rücktitriren 40,45 C.C. 1/10 Normalnatron verbraucht, mithin waren 9,55 C.C. für das Ammonium verschwunden. 1 C. C. 1/10 Normallösung entspricht 0,0018 Ammonium, es waren also in den in Arbeit genommenen 4,925 g. Tart. natron. $9,55 \times 0,0018$ g. Ammonium = 0,0172 oder 0,35 % NH4. Ein fernerer mit allen Vorsichtsmassregeln angestellter Versuch ergab 0,36 % NH4, somit waren im

Mittel 0,355 % NH4 in dem untersuchten Tartar. natron. enthalten.

Der Tartar. natron. enthält nach der Berechnung aus seiner chemischen Formel 13,79% Kalium und 8,15% Natrium, Grössen, gegen welche die gefundene Ammoniakmenge als Substituens nicht in Betracht kommen kann. untersuchte Tartarus der Bestimmung der Pharm. Germ., wonach seine mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber ("paullum modo turbetur") nur schwach getrübt wurde, entsprach, aber immerhin Spuren von Chlorverbindungen enthielt, so entschloss ich mich zu der Annahme, dass das Ammoniak in Form von Chlorammonium dem Tartar, natronat, anhänge. Es wird diese Annahme um so einleuchtender, wenn man sich erinnert, dass eine ziemlich viel angewandte Methode der Darstellung von Tart. depur. darin besteht, dass man rohen Weinstein in Ammoniak löst und die Lösung wieder mit Salzsäure ausfällt. Hierdurch kam ich auf den Verdacht, dass auch der aus derselben Quelle bezogene Tartar. depur. Ammoniak enthalte und eine in dieser Richtung angestellte Prüfung bestätigte diesen Verdacht als einen nur zu wohl begründeten, indem der Tart. depur. ganz in derselben Weise wie das Seignettesalz nicht nur eine Ammoniakentwicklung, sondern auch eine, wenn auch äusserst geringe Trübung auf Zusatz von Silbernitrat gab.

Mag nun auch dieser constatirte Ammoniakgehalt der therapeutischen Wirkung der beiden Präparate nicht den geringsten Abbruch thun und mögen dieselben als Arzneimittel mit bestem Gewissen verwendet werden können, so glaube ich doch durch meine Untersuchung einen weiteren Beleg dazu geliefert zu haben, dass ein chemisches Präparat allen Anforderungen der Pharmacopöe entsprechen, dabei aber doch noch Stoffe enthalten kann, die ihre Anwendung zu manchem analytischen Zwecke unmöglich machen.

Im vorliegenden Falle war die Anwesenheit von NH³ sehr störend, indem dadurch die Reaction der Fehling'schen Lösung auf Zucker wesentlich beeinträchtigt wird.

Zur Prüfung des Rothweins.

Von K. Calmberg in Darmstadt.

In Buchners Repert. 11. u. 12. Hft. 1876 wird ein Verfahren aus dem Jahresbericht des phys. Vereins z. Frankfurt a/M. 1874/75 abgedruckt, welches auf einem Irrthum beruht, denn es heisst dort, dass 10 C.C. ächter Rothwein mit 90 C.C. destill. Wasser verdünnt durch 10 C.C. concentrirte Kupfervitriollösung eine kaum sichtbare grünliche Farbennüance annehme, während der mit Malvenblüthe fabricirte Wein innerhalb weniger Minuten eine rein blaue bis blauviolette Farbe zu erkennen gäbe.

Der aus rothen Trauben, natürlich von mir selbst dargestellte Farbstoff, den ich zu vergleichenden Versuchen stets vorräthig halte, erscheint nach obiger Behandlung, wenn die Kupferlösung heiss zugesetzt wird, sofort, und wenn kalt etwas langsamer, schön violett. In beiden Fällen wird diese Farbe nach kurzer Zeit intensiver, ohne von Anfang an den geringsten grünen Schein zu zeigen. — Das Vorhalten der ächten Farbe ist mithin grade so, wie dasjenige, welches in jenem Bericht der Malvenfarbe zugeschrieben wird.

Darmstadt. April 1877.

Citronensaures Natron-Kali.

Von Th. Pusch in Dessau.

Die citronensauren Parallel-Verbindungen aller officiellen Weinsäure-Präparate habe ich dargestellt, aber — ausser der schon in die Ph. Germ. aufgenommenen — nur eine gefunden, die ich zur Aufnahme in den Arzneischatz empfehlen kann, es ist dies eben das Natro-Kali citricum. Während das Kali citricum ein an der Luft zerfliessl., das Natr. citricum ein schnell an der Luft verwitterndes Salz ist, zeigt sich das Natro-Kali citricum als eine an der Luft durchaus unveränderliche Verbindung. Ich habe einen Trichter mit Salzkrusten gefüllt und nur mit einer Glasscheibe bedeckt zwei Monate lang in mittlerer Temperatur stehen lassen, ohne dass

sich dieselben im Geringsten veränderten. Das gepulverte Salz eignet sich desshalb auch vorzüglich zu dem gemischten Pulv. aëroph. laxans; ich habe eine Parthie einer solchen Mischung 2½ Monat in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase, welches zur Entnahme von Proben wöchentlich mehrmals geöffnet wurde, aufbewahrt — es ist heute noch staubtrocken und braust vortrefflich. Ich habe statt der für dieses Pulver vorgeschriebenen Weinsäure allerdings eine entsprechende Menge Citronensäure genommen. Dabei will ich auch gleich erwähnen, dass sich Pulv. aërophorus mit Acid. citric bereitet weit besser hält, wie das mit Weinsäure gemischte. Die Vorschrift zum Natro-Kali citricum ist folgende:

100 Thle. Citronensäure werden in der hinreichenden Menge destill. Wassers gelöst und

108 Thle. gereinigtes kohlensaures Kali und

221 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzugefügt, filtrirt und bis zur Syrupsconsistenz im Wasserbade
abgedampft, dann zur Krystallisation in den Keller gestellt.
Die gewonnenen prismatischen Krystalle werden auf einem
Trichter ablaufen gelassen, auf Fliesspapier getrocknet, die
Mutterlaugen werden auf dem Wasserbade soweit abgedampft,
dass sie nach den Erkalten zu Krystall-Krusten erstarren,
und als Pulv. Natr. Kali citrici verwendet.

Zusammensetzung eines Markstückes.

Von E. Reichardt.

Vor einiger Zeit kam mir ein Markstück zu Gesicht, völlig klanglos, aber sonst im Silberglanze gleich den ächten. Mit Loupe war ein Riss zu erkennen und deutlich 2 Lagen über einander, welche fast genau in der Mitte des Stückes sich schieden. Obgleich in Zeitungen auf das Vorkommen gesprungener ächter Markstücke aufmerksam gemacht war, lag es doch nahe, anzunehmen, dass hier eine Fälschung

derart vorliege, dass das Innere des Stückes mit billiger Metalllegirung ausgefüllt sei.

Das specifische Gewicht verschiedener Markstücke betrug 9,60; 9,60; 9,625; 10,3; 10,3. Diese Verschiedenheit beruhte keineswegs in den verschiedenen Prägungssorten, sondern wurde bei ein und demselben Fabrikate angetroffen und kann somit nur in der verschiedenen Pressung liegen. Das gerissene klanglose Stück zeigte ein völlig den guten Stücken entsprechendes specifisches Gewicht. Bei dem Durchsägen zeigte sich deutlich, dass der Riss ziemlich durchgehe, die Mischung aber sonst völlig gleich sei. Der dann bebestimmte Silbergehalt entsprach auch den völlig guten Stücken.

Ein tadelloses Markstück wog 5,522 g.; die chemische Untersuchung wurde von Herrn stud. chem. Neumayer aus München ausgeführt und ergab:

| | | in Procenten |
|-----------------------|----------|--------------|
| Silber | 4,925 g. | 89,188 |
| Kupfer | 0,546 - | 9,887 |
| Wismuth | 0,036 - | 0,651 |
| Unlöslicher Rückstand | 0,014 - | 0,253 |
| · | 5,521 g. | 99,979. |

Später untersuchte Herr stud. pharm. Kröger aus Mecklenburg ein 20 Pfennigstück und fand in Procenten:

| Silber | 88,95 |
|---------|--------|
| Kupfer | 9,60 |
| Wismuth | 0,58 |
| Eisen | 0,19 |
| | 99,32. |

Es scheint demnach die Mischung der Silbermünzen eine gleichartige zu sein.

Notizen über einige Mineralquellen der Umgebung des Laachersees.

Von R. Bender in Coblenz.

Der Heilbrunnen, einer der interessantesten Mineralquellen des Brohlthales, liegt eine halbe Stunde von Brohl in einem kleinen Seitenthale des romantischen Brohlthales. Die Quelle kommt in der Tiefe aus einer engen 48 Ctm. tiefen Felsspalte. Dass dieselbe schon zu den Zeiten der römischen Herrschaft bekannt war, davon geben die vielen römischen Münzen, welche man bei der Neufassung der Quelle im Jahre 1864 in der Tiefe fand, deutlich Zeugniss. Diese Neufassung ist in Stein ausgeführt. Auf dem die untere Fassung schliessenden Gewölbe ist ein Trichter angebracht, welcher in die das Wasser nach oben führende Röhre übergeht. Diese Röhre führt durch das Brunnenbassin einer zweiten ähnlichen Quelle und spendet das Mineralwasser in mässig stapkem Strahle.

Das der Quelle entströmende Wasser ist klar, farblos, gasreich, im Glase stack perlend. Die Quelle liefert in einem Tage 4908 Liter Wasser. Mit dem Wasser entströmt der Brunnenröhre freies Gas in erheblicher Menge und liefert die Quelle 650 Liter freie Kohlensäure in 24 Stunden. Die Menge des von der Quelle gelieferten Wasser's steht somit zu der Menge des frei entströmenden Gases in dem Verhältniss von Das Wasser des Heilbrunnens, trübt sich unter 100:13,2.des atmosphärischen Sauerstolffs rasch. Einwirkung Bei einer ruhig stehenden grossen, nicht gefüllter Flasche sieht man deutlich, wie das Trübewerden von oben nach unten Es rührt diese Erscheinung, wellche man in fortschreitet. gleicher Art bei allen an Eisencarbonat reichen Mingrahausssern beobachtet, her von dem Uebergange des Eise ehtenoxyduls in Eisenoxyd, welches sich anfangs in Verbindung Laguit Phosphorsäure und Kieselsäure auszuscheiden beginnt, sparkeiter bei weitergehender Lufteinwirkung als Oxydhydrat nieder. allt. Aus demselben Grunde setzt sich auch in dem Abflusskanar ziemlich reichlich Ocker ab.

Das Heilbrunner Mineralwasser enthält nach der neuesten nalyse von Prof. Fresenius in 1000 Theilen:

| Kaliumsulfat . | | | | | | | 0,09900 |
|-----------------|------|-----|------|----|-----|----|----------|
| Natrium | | | | | | | 0,14763 |
| - chlorid | | | | | | | 1,41489 |
| - jodid . | | | | | | | 0,00001 |
| - bromid | | | | | | | 0,00080 |
| - nitrat | | | | | | | 0,00046 |
| Aluminiumphosp | hat | | | | | | 0,00013 |
| Natrium - | | | | | | | 0,00018 |
| Lithiumcarbonat | | | • | | | | 0,00390 |
| Natrium - | | | | | | | 1,81999 |
| Ammonium - | | | • | | | | 0,00535 |
| Baryum - | | | | | | | 0,00006 |
| Strontium - | | | | | | | 0,00006 |
| Calcium - | | | | | | | 0,38275 |
| Magnesium - | • | | | | | | 1,07420 |
| Eisen - | | | | | | | 0,02138 |
| Mangan - | | | | | | 1. | 0,00031 |
| Kieselsäure . | | | | | | | 0,22741 |
| Summa der Bes | tano | lth | eile |) | | | 5,19851 |
| Halbgebundene | Koh | ler | ısäı | re | | | 1,49961 |
| Freie | | - | | | | | 2,39334 |
| | | | | , | Cot | .: | 9,09146. |

Der Stahlbrunnen zu Wassenach liegt im Brohlthale, Die seit langer Zeit bekannte Quelle berhalb Toennisstein. eht in bedeutender Tiefe an dem naheliegenden Bergbhange hin und hatte früher eine Holzfassung. Im Jahre 867 wurde die Quelle mit einer neuen Steinfassung versehen, relche oben geschlossen ist und in ein Rohr von 3,4 Ctm. Jurchmesser ausgeht. Das Wasser der Stahlquelle, welche us dem Tuffsteine entspringt, hat einen angenehmen etwas isenartigen Geschmack. Die Quelle liefert in einer Minute 3.3 Liter Wasser, in 24 Stunden demnach 9072 Liter. Ebenso iefert die Quelle in 24 Stunden 6840 Liter freies Gas und teht somit die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers zu der Menge der von ihr gelieferten freien Kohlensäure wie 100: 75,4. Das spec. Gewicht des Wassers beträgt 1,0027, Temperatur desselben 9,2° R.

Nach der Analyse von Fresenius enthalten 1000 Theile des Wassers:

| Kaliumsulfa | at. | • | | | | | | 0,05444 |
|-------------------|-------|-----|------|------|-----|----------------------------|----|-----------------|
| - chlo | rat | | | | | | | 0,03575 |
| Natrium - | | | | | | • | | 0,00911 |
| - nit | rat . | | | • | | • | | 0,00102 |
| - pho | spha | t. | | | | | | 0,00040 |
| Aluminium | - | | | | | • | | 0,00045 |
| Lithiumcarl | bonat | | | | | | | 0,00030 |
| Natrium | - | | | | | | | 0,63123 |
| Ammonium | - | | | • | | | | 0,00281 |
| Baryum | - | | | | | | | 0,00009 |
| Strontium | - | | | | | | | 0,00120 |
| Calcium | - | | | | | | | 0,37582 |
| Magnesium | | | | | | | | 0,70976 |
| \mathbf{E} isen | - | | | | | | | 0,03630 |
| Mangan | - | | | | | | | 0,00269 |
| Kieselsäure | | | | • | | • | | 0,04107 |
| Summa der | Bes | tan | dth | eile | • | | • | 1,90244 |
| Halb gebur | idene | K | ohle | ens | äur | e | | 0,81568 |
| Freie Kohl | ensär | ıre | • | | | • | | 2,336 00 |
| | | | | | | $\overline{\mathbf{T}}$ ot | .: | 5,05412. |

Von Mineralquellen in der Umgebung des Laachersees ist noch zu erwähnen: der Heilbür in dem Thale von Wehr. Derselbe liegt 255 Meter über dem Spiegel der Nordsee. Die festen Bestandtheile dieses Säuerlings betragen 3,5924 Theile in 1000 Theilen Wasser. Unter diesen sind 5,19 Procente Eisencarbonat, daher die starken Eisenockerabsätze in der Umgebung der Quelle, deren constante Temperatur 8,25°R. beträgt. —

Der Sauerbrunnen zu Bell zeichnet sich durch die Menge der organischen Stoffe aus; die Infusorien Polygastrica, Phytolitharia und Gallionella ferruginea finden sich vor. Die Sauerquelle im Mühlbach bei Rieden hat nur eine Temperatur von 6,5°R. und liegt 362 Met. über der Nordsee, sie enthält in 1000 Theilen fast 3,33 feste Bestandtheile.

Der Sulzbrunnen liegt in einer Höhe von 288 Met. und hat eine constante Temperatur von 7° R. —

Der Erlenborn in dem Thale von Obermendig liegt 295 Met. hoch über der Nordsee und hat eine Temperatur von 9°R. Dieser Säuerling besitzt unter allen Mineralquellen in der Umgebung des Laachersees den grössten Gehalt an Calcium- und Magnesiumcarbonat, ferner in 10,000 Theilen 1,145 Eisencarbonat. In Folge des hohen Gehaltes von Erdalkalien und Eisen trübt sich das Wasser rasch beim Stehen im offenen Glase.

Der Punterbrunnen bei Kell hat eine Temperatur von 8,5°R. und liegt 184 Met. hoch.

Der Fehlenborn im Brohlthale hat 11,4°R. Temperatur und besitzt in 1000 Theilen 2,317 feste Bestandtheile. Nach G. Bischof enthält dieses Wasser 0,88 Volumprocente freie Kohlensäure.

Bemerkenswerth ist noch, dass in dieser Gegend in frühern Zeiten verschiedene Sauerquellen benutzt wurden, welche jetzt ganz versiegt sind; so war oberhalb der Abtei Laach, wenig über dem Seespiegel erhaben, früher eine Sauerquelle vorhanden, welche 1832 bereits von G. Bischof in einem verwahrlosten Zustande gefunden wurde. Die alte steinerne Fassung zeigte, dass sie früher von der Abtei benutzt wurde. Sehr auffallend war der gänzliche Mangel an Eisenocker in dem Abfluss derselben, das sicherste Kennzeichen der gänzlichen Abwesenheit des Eisens in dem Quellenwasser. Sie erschien daher damals als völlig eisenfreier Säuerling, wie sie sehr selten sind. —

54 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

Beiträge zur Chemie der wichtigeren Gummiharze, Harze und Balsame.

Von Mag. pharm. Ed. Hirschsohn. (Fortsetzung.)

- II. Resina Dammara lag mir in folgenden Proben vor:
- 1) Dammara ostindica aus der Martiny'schen Sammlung. Tropfenförmige grössere und kleinere farblose, klare und durchsichtige Stücke, die von aussen bestäubt sind.
- 2) Dammara ostindica war in der Martiny'schen Sammlung als "Dammara americana" bezeichnet und mit der Bemerkung versehen, dass es eine ostindische Sorte sei. Wie No. 1.
- 3) Dammara indica aus der Martiny'schen Sammlung, wie No. 1.
- 4) Dammara ostindica war ebenfalls in der Martiny'schen Sammlung als americanischer Dammar bezeichnet. Wie die vorigen Proben, enthält aber beigemengt vollkommen undurchsichtige trübe Stücke.
- 5) Dammara ostindica auch aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 4; oben grössere Stücke.
- 6) Dammara in massis aus der Martiny'schen Sammlung. Grosse unregelmässig geformte Stücke, durchsichtig, stellenweise trübe, fast farblos und mit erdigen Beimengungen verunreinigt.
- 7) Dammara in massis aus derselben Sammlung und der vorigen Probe No. 6 vollkommen gleich, nur kleinere Stücke.
- 8) Dammara ostindica aus der Sammlung des pharmac. Institutes. Wie No. 1.
- 9) Dammara viridis von Vateria indica. In der Martiny'schen Sammlung als sichere Probe bezeichnetes Stück. Unregelmässiges Stück von hellgrüner Farbe, durchsichtig, stellenweise, namentlich im Innern, trübe und mit Blasenräumen versehen.

- 10) Dammara viridis von Gehe vor circa 30 Jahren mit der Bezeichnung "grünlicher Dammar von Manilla" für die Sammlung des pharmaceut. Institutes bezogen. Der Probe No. 9 sehr ähnlich, nur dass die Farbe mehr gelblich.
- 11) Dammara viridis aus der Martiny'schen Sammlung, wie No. 10.
- 12) Dammara viridis, in der Martiny'schen Sammlung, ebenfalls als von Vateria indica abstammend bezeichnet. Wie die Probe No. 10 aber ein viel grösseres Stück (circa 1 Pfund schwer) und mit erdigen Beimengungen verunreinigt.
- 13) Dammara viridis aus der Martiny'schen Sammlung. Der vorigen Probe gleich und enthält beigemengt dicke Rindenstücke.
- 14) Dammara nigra aus der Sammlung des pharmac. Institutes. Braunschwarzes glasglänzendes, durchsichtiges Harz.
- 15) Dammara marmorata mit der Bezeichnung "Singapore 1844" von Prof. Pereira an Martiny gesandt. Beschrieben in der Encyklopädie. Band II. pag. 658.
- 16) Dammara marmorata, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung und mit der Bezeichnung "Singapore 1844" versehen. Besteht zum grössten Theil aus dem gelblichen undurchsichtigem Harze und ist nur mit wenigen Streifen des rothen durchsichtigen Harzes versehen.
- 17) Dammara marmorata von Gehe vor circa 30 Jahren als röthlicher Manilla-Dammar für die Sammlung des pharmaceut. Institutes bezogen. Wie No. 15; nur kleineres Stück.
- 18) Dammara marmorata. Vorliegende Probe war dem schwärzlich grauen Tacamahac Guibourts der Sammlung von Martiny beigemengt. Wie No. 15, aber sehr verunreinigt mit Pflanzenüberresten.

Ausser eben diesen aufgezählten Dammarproben will ich noch folgende in der Sammlung unter den aufgeführten Namen befindliche Harze anführen, da dieselben zu Reagentien ein gleiches Verhalten zeigen und jedenfalls Dammarharze sind.

19) Ein aus Turkestan unter der Bezeichnung "Gudi Anbir" stammendes Harz. Siehe Dragendorff zur Volksmedicin Turkestans in Buchners N. Repertor. 1873 Band XXII pag. 219. Die trüben Theile dieses Harzes gleichen vollkommen dem trüben Harze des marmorirten Dammars (No. 15 bis 18), die klaren durchsichtigen Theile dagegen sind schwärzlich gefärbt und ziemlich hart, ähnlich dem schwarzen Dammar No. 14. Beigemengt sind Rindenstücke von hellgrauer Farbe.

- 20) Ein ebenfalls aus Turkestan, aber mit der Bezeichnung "Rol-Indija" versehenes Harz. Der Probe No. 19 vollkommen gleich.
- 21) Ein als Myrrha nach Hamburg gekommenes Harz aus der Martiny'schen Sammlung. Unregelmässig geformte Stückchen von dunkel bernsteingelber Farbe aus kleinen Körnchen zusammengefügt. Sehr leicht zwischen den Fingern zu kleinen sandkornähnlichen Stückchen zerreiblich. (Ein ähnliches Verhalten zeigen die trüben gelblichen Theile des marmorirten Dammar) Pulver bernsteingelb, geruchlos. Enthält beigemengt Rindenstücke von grauer Farbe.
- 22) Gummi Bombay seu roher Dammar aus der Martiny'schen Sammlung. Gleicht vollkommen den gelblichen trüben Theilen des marmorirten Dammar und ist damit identisch, da es sich zu Reagentien, wie mir vergleichende Versuche gezeigt haben, vollkommen ähnlich verhält.
- 23) Tacamahaca nova aus der Martiny'schen Sammlung. Der vorigen Probe No. 22 vollkommen gleich.

Alkohol, Aether-Alkohol und Aether lösten die vorstehenden Proben nur zum Theil und es quoll dabei der Rückstand nicht.

Die aetherische Lösung mit Alkohol versetzt, wurde trübe. Bleiacetat gab mit dem alkoholischen Auszuge des Dammarharzes bei No. 4.5.6.7 und 8 einen Niederschlag:

Dammarharzes bei No. 4, 5, 6, 7 und 8 einen Niederschlag; bei 19—23 eine sehr geringe Trübung. Der Niederschlag verschwand bei No. 8 beim Kochen vollkommen, bei 6 und 7 zum grössten Theil. No. 1, 2, 3, 9—18 wurden durch Bleiacetat nicht verändert.

Eisenchlorid fällte die alkoholische Lösung entweder nicht oder rief, wie bei No. 6-8, nach einigen Minuten eine

Trübung hervor, welche beim Erwärmen verschwand. Gefärbt wurde der alkoholische Auszug schwach grünlich oder bräunlich.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

· Chloroform löste alle Proben vollkommen.

 \cdot Bromlösung färbte allmählig grün No. 9 — 14, 19 und 20; die Uebrigen grünlich braun.

Salzsäure-Alkohol und conc. engl. Schwefelsäure, sowie die Lösung in letztgenanntem Reagens zu Alkohol und Wasser zeigten ähnliche Erscheinungen wie beim Copalharz.

Natroncarbonatlösung*) gab sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch beim Kochen einen farblosen Auszug.

Beim Uebersättigen dieser Auszüge mit Essigsäure konnte nur bei den durch Kochen erhaltenen eine geringe Trübung wahrgenommen werden.

Chlorkalklösung verhielt sich negativ.

Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Petroleumätherauszüge waren farblos und veränderten die Farbe der Jodlösung bei No. 21—23 nicht, bei No. 15—20 in roth, wobei zugleich eine geringe Trübung zu bemerken war, und endlich wurden die Uebrigen braun unter Abscheidung von Flocken.

Chloralreagens färbte die Verdunstungsrückstände der Petroleumätherauszüge bei No. 9—13 allmählig intensiv grün; die Uebrigen zeigten eine sehr schwache Grünfärbung.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens lösten gelb, in Gelbroth übergehend.

Auch hier habe ich ausser den quantitativen Versuchen mit Petroleumäther auch solche mit 95 % tigem Alkohol aus-

^{*)} Verdünnte Natroncarbonatlösung verhielt sich wie die concentrirte. (Unterschied vom Copal.)

58 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. geführt und sind die erhaltenen Zahlen in folgender Tabelle

zusammengestellt.

22. Gummi Bombay 23. Tacamahac, nova

| No. | Bezeichnung der Probe, getrocknet bei | | | | | | | | Petroleum- äther 120° C. | Alkohol 95 º/ ₀ 120° C. | |
|-----|--|------------|-----|-----|--|--|--|--|--------------------------------|--|----------|
| 1. | Dammara | ostindica. | | | | | | | • | 88,03 | 87,97 |
| 4. | - | americana | | | | | | | | 83,42 | 83,90 |
| 6. | - | in massis | | | | | | | | 77,18 | 77,60 |
| 8. | l - | ostindica | | | | | | | | 84,09 | 84,89 |
| 9. | - | viridis . | | | | | | | | 73,13 | 57,65 |
| 10. | - | | | | | | | | | 75,46 | 57,77 |
| 12. | - | | | | | | | | | 75,20 | 58,70 |
| 14. | - | nigra . | | | | | | | | 83,81 | |
| 15. | - | marmorata | | | | | | | | 54,12 | 53,98 |
| 17. | - | - | | | | | | | | 30,20 | 29,99 |
| 19 | Gudi Anh | ir ans Tur | kea | tan | | | | | | 18.60 | <u>.</u> |

Nach dem oben angeführten Verhalten der Dammarproben wären die im Folgenden aufgeführten Reactionen als den Dammar charakterisirend anzuführen.

- 1) Eisenchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag, oder entsteht einer, so löst sich derselbe sowohl beim Erwärmen, wie in Aether.
 - 2) Die aetherische Lösung wird, mit Alkohol versetzt, trübe.
 - 3) Chloroform löst vollkommen.
- 4) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.
- 5) Weder concentrirte noch verdünnte Natroncarbonatlösung nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwas auf. Von diesen Reactionen hat der Dammar die ersten No. 2 und 3 aufgeführten mit dem brasilianischen Copal gemeinsam, unterscheidet sich aber durch das Verhalten zu Eisenchlorid. Ebenso unterscheidet sich der Dammar durch die Löslichkeit in Chloroform und dem Verhalten zu Eisenchlorid von dem Borneo-Copal, der in alkoholischer Lösung ebenfalls mit Ammoniakflüssigkeit eine trübe Mischung giebt; zur Unterscheidung der einzelnen Dammarsorten lassen sich wohl folgende Eigenthümlichkeiten derselben verwenden:

- 1) Der helle ostindische Dammar ist zu $77\%_0 88\%_0$ in Petroleumäther löslich und giebt fast genau ebensoviel, wie an diesen, an Alkohol ab.
- 2) Auch die Dammara viridis resp. nigra giebt ca. 75% an Petroleumäther ab, an Alkohol aber weniger 57 bis 58%. Sie ist ausserdem durch die Brom- und Chloralreaction ausgezeichnet.
- 3) Dammara marmorata hat wiederum gleich grosse Mengen von in Petroleumäther und in Alkohol löslicher Substanz, aber die Menge derselben ist kleiner, wie bei den vorigen. Es macht ausserdem einen Unterschied, ob man den durchscheinenden oder undurchsichtigen Theil der Drogue untersucht. Wichtig ist bei dieser Sorte auch das Verhalten gegen Jod.
- III. Resina Mastichis stand mir in 7 Proben zur Verfügung.
- 1) Mastix No. 0 von Gehe 1870 bezogen. Eine sehr gute Sorte.
- 2) Mastix von Gehe 1866 für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen. Ebenfalls eine gute Sorte.
- 3) Mastix aus Turkestan aus derselben Sammlung, wie No. 1.
 - 4) Mastix, ebenfalls aus derselben Sammlung.
- 5) Mastix in sortis aus der Sammlung des pharmac. Institutes. Eine verunreinigte Sorte.
- 6) Mastix von Alexandria aus der Martiny'schen Sammlung. Wallnussgrosse, tropfenförmige Stücke von hellgelbbrauner Farbe, auf dem Bruche glänzend, zwischen den Fingern sehr leicht erweichend und beim Kauen sich wie der gewöhnliche Mastix verhaltend.
- 7) Mastix von Bombay, 1870 durch Gehe bezogen. Dem gewöhnlichen Mastix in sortis sehr ähnlich, nur etwas dunkler und sich beim Kauen wie der gewöhnliche Mastix verhaltend. Von terpentinartigem Geruch.

Alkohol löste die Proben No. 6 und 7 vollkommen, No. 1-5 bis auf einen zähen Rückstand.

Aether gab mit allen Sorten eine vollkommene Lösung, welche nach Zusatz von Alkohol bei No. 6 und 7 klar blieb; bei No. 1—5 entstand dadurch eine Trübung und Ausscheidung von Flocken.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen bei No. 1—6 löste und bei No. 7 nur zum grössten Theil gelöst wurde.

Eisenchlorid bewirkte eine bräunliche Färbung.

Ammoniakflüssigkeit gab eine Ausscheidung von Harz.

Chloroform löste vollkommen und es entstand in diesen Lösungen nach Zusatz von Bromlösung ausser einer allmähligen Braunfärbung keine weitere Veränderung.

Salzsäure-Alkohol löste allmählig mit brauner Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure löste mit gelbbrauner Farbe und Alkohol gab mit dieser Lösung eine braune trübe Mischung. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in bräunlichen Flocken.

Natroncarbonatlösung blieb farblos und es bewirkte Essigsäure in diesen Auszügen keine Veränderung. Kochte man das gepulverte Harz mit Natroncarbonatlösung, so färbte sich diese mit No. 1—4 nicht, mit No. 5—7 hellbraun. Beim Uebersättigen dieser Auszüge war eine schwache Trübung wahrzunehmen.

Chlorkalklösung gab auch hier negative Resultate. Ebenso gab die Prüfung auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon negative Resultate. Die Auszüge mit Petroleumäther waren farblos und änderten die Farbe der Jodlösung in rothviolett, ohne dass eine Trübung zu bemerken war.

Chloralreagens gab nur mit dem Rückstande von No. 7 eine sehr schwache grüne Färbung.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten gelbbraun.

| No. | Bezeichnung der Probe, getrocknet bei | Petroleum- äther. Sie- depunkt 40° C. 120° C. | Petroleum- äther. Sie- depunkt 60° C. 120° C. | Petroleum- äther. Sie- depunkt 80° C. 120° C. |
|----------------------|--|---|---|---|
| 1. 2. 5. 7. | Mastix | 50,96 51,89 38,49 12,50 | 71,50 — — — | 75,80 — — — 12,45 |

Wie die erhaltenen Reactionen zeigen, können als Charakteristica für alle untersuchten Mastixproben folgende benutzt werden:

- 1) Aether und Chloróform lösen vollkommen.
- Bleiacetat giebt mit dem in Alkohol gelösten Harze einen Niederschlag, der sich beim Kochen entweder vollständig oder fast vollständig löst.
- 3) Ammoniakflüssigkeit scheidet aus der alkoholischen Lösung Harz aus.
 - 4) Natroncarbonatlösung greift das Mastix nicht an.

Nach dem Verhalten zu Alkokol lassen sich die abgehandelten Mastixproben in solche, welche davon vollkommen (No. 6 und 7) und in solche, welche nicht vollkommen (No. 1 bis 5) gelöst werden, eintheilen. Die letzteren, also die nicht vollkommen löslichen (No. 1 bis 5) zeichnen sich noch durch die Fällbarkeit der ätherischen Lösung durch Alkohol und dem beim Kochen löslichen Niederschlag durch Bleiacetat Es gehört hierher die gewöhnlich im europäischen Handel erscheinende Mastixsorte. Die in Alkohol sich vollkommen lösenden Proben (No. 6 und 7), zu welchen der Mastix von Alexandria und von Bombay gehören, geben in ätherischer Lösung mit Alkohol eine klare Mischung. Eine Unterscheidung der letztgenannten Proben lässt sich vermittelst Bleiacetatlösung bewerkstelligen, da der hervorgerufene Niederschlag bei Mastix von Alexandria beim Kochen vollständig, bei Mastix von Bombay nur zum Theil schwindet.

Von den bis jetzt abgehandelten Harzen, Copal und Dammar, unterscheidet sich der Mastix durch die vollkommene Löslichkeit in Aether.

IV. **Besina Sandaraca** lag mir in 2 Proben, welche beide aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes stammen und mit dem gewöhnlich im Handel erscheinenden übereinstimmen, vor.

Alkohol, Aether-Alkohol und Aether lösten vollständig.

Bleiacetat gab einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löste.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung grünlich braun.

Ammoniak flüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung.

Die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt, blieb klar.

Chloroform löste nur geringe Menge.

Bromlösung wurde durch den Chloroformauszug entfärbt.

Salzsäure-Alkohol und conc. engl. Schwefelsäure wie auch Alkohol und Wasser zur Lösung des Sandarac in Schwefelsäure gebracht, verhielten sich ähnlich, wie beim Mastix angegeben.

Natroncarbonatlösung färbte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur gelblich und löste zum Theil, beim Kochen wurden grössere Mengen gelöst. Essigsäure fällte sowohl aus dem bei gewöhnlicher Temperatur wie aus dem beim Kochen erhaltenen Auszuge Harz in Flocken.

Chlorkalklösung gab keine Reaction.

Stickstoff, Schwefel, Zimmtsäure und Umbelliferon konnten nicht nachgewiesen werden.

Der Petroleumätherauszug war farblos und veränderte die Farbe der Jodlösung in rothviolett, wobei keine Trübung wahrzunehmen war.

Chloralreagens gab mit dem Verdunstungsrückstande des Petroleumätherauszuges keine bemerkbare Reaction. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens lösten mit citronengel-

Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 63 ber Farbe und wurde diese Lösung allmählig an den Rändern rosa.

Die mit Petroleumäther ausgeführten quantitativen Versuche gaben folgende Zahlen:

| No. | Bezeichnung der Probe, getrocknet bei | Petroleum- äther. Sie- depunkt 40° C. 120° C. | Petroleum- äther. Sie- depunkt 80° C. 120° C. |
|-----|--|---|---|
| 1 | Sandarae | 6,72 | 6,80 |
| 2 | | 7,79 | 7,70 |

Wie die Versuche mit Petroleumäther, der einen Siedepunkt von 80°C. besitzt, zeigen, ist es hier ganz einerlei, was man für einen Petroleumäther nimmt. Beim Mastix scheint dies nicht der Fall zu sein.

Als Unterscheidungsmerkmale des Sandarac vom Mastix lassen sich die meisten der erhaltenen Reactionen benutzen, wie folgende Uebersicht der wichtigsten derselben zeigt.

- 1) Die vollkommene Löslichkeit in Alkohol und Aether-Alkohol.
- 2) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.
- 3) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der Lösung in Alkohol eine klare Mischung.
- 4) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.
- 5) Chloroform löst nur geringe Mengen, *) der Rückstand ist pulverig.
- 6) Natroncarbonat löst schon zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur.
- 7) Petroleumäther löst nur zum geringen Theil (7 bis 8 %.)

^{*)} Das hat schon Lepage vor ca. 30 Jahren hervorgehoben, es ist aber bei Abfassung der meisten Lehrbücher übersehen worden.

8) Die violette Farbe der Jodlösung wird durch den Petroleumauszug in rothviolett geändert, ohne dass Trübung eintritt.

Von allen abgehandelten Mastixproben unterscheidet sich der Sandarac namentlich durch die unter No. 3, 5 und 6 aufgeführten Reactionen. Von dem gewöhnlich im Handel erscheinenden Mastix aber auch noch durch das unter No. 2, 4 und 7 aufgeführte Verhalten, wozu noch die vollkommene Löslichkeit des Sandarac in Alkohol kommt.

V. Resina Podocarpi cupressini var. imbricatae lag mir in einer von Prof. Flückiger der Sammlung des pharmaceutischen Institutes geschenkten Probe vor. Siehe auch Oudeman jun. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft Band VI. pag. 1122. Das Harz besteht durchweg aus schon mit dem blossen Auge wahrnehmbaren Krystallen.

Alkohol und Aether lösten das Harz leicht und vollkommen. Die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt, blieb klar.

Bleiacetat gab keinen Niederschlag.

Eisenchlorid färbte grünlich.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung.

Salzsäure-Alkohol färbte sich in Berührung mit dem Harze hellrosa, ohne dass eine vollkommene Lösung eintrat.

Conc. engl. Schwefelsäure löste mit gelbbrauner Farbe und gab diese Lösung mit Alkohol eine klare grünlichbraune Mischung. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in weissen Flocken.

Natroncarbonatlösung gab schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schwach gelblich gefärbte Lösung, aus welcher durch Essigsäure das Harz in Flocken gefällt wurde.

Chloroform löste nur geringe Mengen.

Bromlösung gab mit diesem Auszuge keine bemerkbare Erscheinung.

Petroleumäther löste fast nichts.

Chlorkalklösung gab keine Reaction.

Als gutes Unterscheidungsmittel des Podocarpusharzes von den bis jetzt abgehandelten Harzen (Copal, Dammar, Mastix und Sandarac) wäre namentlich die so ausgezeichnete krystallinische Beschaffenheit desselben zu erwähnen. diesem physikalischen Verhalten kämen noch folgende chemische Eigenschaften.

- 1) Alkohol-Aether lösen vollkommen.
- 2) Chloroform löst nur wenige.
- 3) Petroleumäther löst nicht.
- 4) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung.
 - 5) Bleiacetat fällt die alkoholische Lösung nicht.
- 6) Natroncarbonatlösung giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollkommene Lösung.
- 7) Salzsäure Alkohol färbt sich mit dem Harze allmählig rosa, ohne zu lösen.

Durch das unter No. 1, 2 und 4 aufgeführte Verhalten nähert sich das vorliegende Harz dem Sandarac, unterscheidet sich aber wiederum durch die unter No. 3, 5, 6 und 7 aufgeführten Erscheinungen.

- VI. Coniferenharze. Diese Harze habe ich besonders desshalb studirt, weil sie häufiger zum Verfälschen anderer Harze gebraucht werden und weil ich versuchen musste, sie in diesem Falle leicht nachzuweisen. Ich habe berücksichtigt:
- 1) Olibanum silvestre aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Rundlich geformte Körner, welche vollkommen durchscheinend und dem Colophonium sehr ähnlich sind.
- 2) Olibanum silvestre aus der Martiny'schen Sammlung. Siehe Encyclopädie. Band II. pag. 690.
- 3) Resina alba aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes.
- 4) Resina burgundica aus derselben Sammlung und der vorigen Probe vollkommen ähnlich.
- 5) Galipot aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes.

- 66 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc.
- 6) Colophonium ebenfalls aus derselben Sammlung. Ausser diesen eben angeführten sind noch folgende, in der Sammlung unter dem aufgeführten Namen befindliche Harze, nach ihrem Verhalten zu Reagentien als von Coniferen abstammend zu zählen.
- 7) Mastix spurius rossicus aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 683.
- 8) Ein dem Res. Sanguin. dracon. american. in globul.*) beigemengtes Harz. Diese Probe ist von Schaffner aus Mexico an Martiny gesandt. Wallnussgrosse, einzelne in Blätter sorgfältig eingewickelte Kugeln. Das Harz besitzt eine graubraune Farbe, ist auf dem Bruche glänzend schmutzig dunkelrothbraun und giebt beim Verreiben ein gelbbraun gefärbtes Pulver, welches einen an Castoreum canadense erinnernden Geruch besitzt.
- 9) Anime orientalis II aus der Martiny'schen Sammlung. Unregelmässige Stücke, welche auf dem Bruche matt, undurchsichtig, hellgelb gefärbt sind und ab und zu Blasenräume zeigen. Die äussere Fläche besteht aus einer dunklen gefärbten dünnen Schicht, welche bei einigen Stücken sich auch ins innere zieht und dadurch denselben ein marmorirtes Ansehen verleiht. Zwischen den Fingern lässt sich das Harz leicht zu einem feinen, hellgefärbten Pulver, das einen bitteren Geschmack besitzt, verreiben, wobei zugleich ein terpentinartiger Geruch wahrzunehmen ist.
- 10) Anime oriental. ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung und der Probe No. 9 ähnlich.
- 11) Anime aus der Sammlung des pharmaceut. Institutes. Einzelne Stücke sind den Proben No. 9 und 10 vollkommen gleich, andere wiederum sind stellenweise durchscheinend und im Innern noch weich.
- 12) Anime brunea aus der Martiny'schen Sammlung Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 633.

^{*)} Conf. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 16. 1877. p. 15.

- 13) Tacamahac occidentale, Geigers bitteres Tacamahac aus der Martiny'schen Sammlung, beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 709 und in Geiger, Handbuch der Pharmacie.
- 14) Tacamahac americana aus der Martiny'schen Sammlung und der Probe No. 13 ähnlich.
- 15) Tacamahac aus einer älteren Apotheke St.-Petersburgs der Sammlung des pharmaceutischen Institutes geschickt. Aehnlich der Probe No. 13; aber fast nur durchsichtige Stücke.
- 16) Resina Olampi aus der Lucae'schen Sammlung, von Dr. Witte in Rostock der Sammlung des pharmaceutischen Institutes geschenkt. Aehnlich der Probe No. 11.*)

Alkohol, Aether-Alkohol, Aether und Chloroform lösten alle angeführten Proben vollkommen mit gelblicher oder gelblich-brauner (bei No. 8 war die Lösung goldgelb) Farbe.

Bleiacetatlösung gab mit dem in Alkohol gelösten Harze einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nur zum Theil löste.

Eisenchlorid färbte bräunlich.

نناة

۲.

li.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung der Proben No. 3—6, 9—19 eine klare Mischung, mit No. 1, 2, 7 und 8 eine trübe Mischung.

Bromlösung gab keine besondere Reaction.

Salzsäure-Alkohol löste mit gelbbrauner Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure löste ebenfalls mit gelbbrauner Farbe und diese Lösung gab mit Alkohol eine trübe braungefärbte in missfarbig violett übergehende Mischung. Wasser fällte aus der Lösung in Schwefelsäure Harz in bräunlichen Flocken.

Natroncarbonatlösung gab schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gelblich gefärbten Auszug (No. 8 und 12

^{*)} Als Resina Olampi wird von Geiger und von Martius eine Art des Copalharzes beschrieben. Siehe Geiger, Handbuch der Pharmacie 1840. Band II. pag. 116.

lösten sich fast vollständig) und es wurde dieser beim Uebersättigen mit Essigsäure durch ausgeschiedene Flocken trübe.

Chlorkalklösung gab negative Resultate.

Stickstoff, Schwefel, Zimmtsäure und Umbelliferon konnten nicht nachgewiesen werden.

Petroleumäther gab einen farblosen oder gelblichen (bei No. 8 goldgelben) Auszug. Jodlösung bewirkte sofort eine Ausscheidung von hellbraunen Flocken unter Entfärbung der Lösung.

Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges bei No. 3—5 und 9—16 allmählig grün, in blaugerändertes Rothviolett übergehend; No. 1, 2, 6—8 gelblich, allmählich ebenfalls in blaugerändertes Rothviolett übergehend.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten gelbbraun.

Die quantitativen Versuche mit Petroleumäther gaben folgende Zahlen.

| No. | Bezeichnung der untersuchten l getrocknet bei | Petroleum- äther. Sie- depunkt 40° C. 120° C. | Petroleum- äther. Sie- depunkt 60° C. 120° C. | | |
|-----|--|---|---|-------|-------|
| 1. | Olibanum silvestre | | | 54,51 | _ |
| 3. | Resina alba | | | 50,23 | |
| 4. | - burgundica | | | 49,78 | |
| 5. | Galipot | | | 48,56 | 48,70 |
| 6. | Colophonium | | | 90,23 | 90,33 |
| 8. | Verf. v. Sang. drac. glob | | | 40,65 | |
| 9. | Anime oriental | | | 2,59 | |
| 11. | | | | 4,12 | |
| 12. | - brunea | | | 24,52 | |
| 14. | Tacamahaca americana | | | 23,50 | |
| 15. | - aus St. Petersburg | • | | 11,14 | _ |

Als die wichtigsten Reactionen der eben abgehandelten Coniferenharze wären

1) die vollkommene Löslichkeit in Alkohol, Aether und Chloroform,

- 2) die Fällbarkeit der alkoholischen Lösung durch Bleiacetat und unvollkommene Lösung dieses Niederschlages beim Kochen,
- 3) die Ausscheidung von Flocken aus dem bei gewöhnlicher Temperatur mit Natroncarbonatlösung erhaltenem Auszuge,
- 4) die Entfärbung der Jodlösung und Abscheidung von bräunlichen Flocken zu erwähnen.
- 5) Färbt Chloralreagens den Verdunstungsrückstand des Petroleumauszuges allmählig entweder zuerst grün oder gelblich und geht diese Färbung in beiden Fällen in ein blaugerändertes Rothviolett über. Von diesen Reactionen ist als die wichtigste die unter No. 5 aufgeführte zu erwähnen, denn alle von mir untersuchten Harze zeigen keine ähnliche Erscheinung.

Die vorliegenden Coniferenharze lassen sich nach dem Verhalten der alkoholischen Lösung zu Ammoniakflüssigkeit in solche, welche eine klare Mischung No. 3—6, 9—16 geben, und in solche, welche eine trübe Mischung wie No. 1, 2, 7 und 8 geben, eintheilen. Letztere Gruppe (No. 1, 2, 7 u. 8) wird ausserdem von Chloralreagens zuerst gelblich gefärbt; während die erste Gruppe No. 3—6, 9—16 sich wiederum je nachdem Chloralreagens zuerst grün (3—5, 9—16) oder gelblich (No. 6) färbt, eintheilen. Auch das Verhalten gegen Natroncarbonatlösung ist ein verschiedenes, indem einige wie No. 8 und 12, sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur fast vollkommen lösen, andere wiederum sich nur zum Theil lösen.

Endlich ist auch die Löslichkeit in Petroleumäther eine sehr verschiedene, da die Menge von 3—90% schwankt. Diese eben angeführten Verschiedenheiten rühren jedenfalls davon her, dass die Proben eine verschiedene Abstammung besitzen und wäre es interessant eine vergleichende Untersuchung von Harzen der Coniferen, deren Abstammung sicher ist, auszuführen. Leider sind meine Bemühungen, in den Besitz sicherer Proben zu gelangen, bis jetzt erfolglos geblieben.

Wie das Verhalten der Proben No. 7—16 zeigt, werden den verschiedensten Harzen solche aus der Familie der Coniferen untergeschoben. Namentlich scheint, was den Namen Anime führt, zum kleineren Theile elemiartiges Harz, zum grösseren Coniferenharz zu sein. Ebenso wie als Anime wird als Tacamahac öfters Coniferenharz verkauft und ist eben das von Geiger als bitteres Tacamahac aufgeführte Harz nichts weiter. Auch schon Batka*) hat diese Beobachtung gemacht und meint, dass amerikanisches Galipot als Tacamahac verkauft werde; ob die als Tacamahac mir vorliegende Probe auch ein amerikanisches Galipot ist, kann ich leider nicht entscheiden.

(Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

B. Monatsbericht.

Absolutes Gewicht der Atome.

J. Annaheim empfiehlt nachstehenden Vorlesungsversuch, um den Zuhörern eine Vorstellung zu geben von der ausserordentlichen Theilbarkeit der Materie. 0,0007 g. Fuchsin (C²⁰ H¹⁹ N³ HCl) wurden in Weingeist gelöst, und die Lösung auf 1000 C.C. verdünnt. In jedem Cubikcentimeter waren also noch 0,0000007 g. Farbstoff enthalten. Füllt man diese Flüssigkeit in eine Bürette von ungefähr 1 Cm. Durchmesser, so zeigt sie sich auf weissem Grund stark gefärbt. Lässt man einen Tropfen (wovon 35 auf 1 C.C. gehen) aus dieser Bürette in ein kleines Reagirröhrchen fallen, so erkennt man noch mit Sicherheit die Rothfärbung des Tropfens, wenn man das Rohr schief auf weisses Papier und zum Vergleich ein zweites mit reinem Weingeist danebenstellt. Hieraus ergiebt sich, dass man mit blossem Auge noch 0,00000002 g. Fuchsin wahrnehmen kann. Nimmt man an, es sei in einem Tropfen der Lösung nur 1 Molecul Farbstoff enthalten - und soviel muss unter allen Umständen vorhanden sein, - so berechnet sich das absolute Gewicht eines Atoms Wasserstoff zu der

^{*)} Buchner, N. Repertor, f. Pharmacie, 1875. Band XXIV. p. 603.

erstaunlich kleinen Grösse von 0,000000000059 g. (nemlich 0,00000002: 337,5; Moleculargewicht von Fuchsin = 337,5).

Aus diesem Versuche ergiebt sich aber auf Grundlage der heutigen Anschauungen der Chemie mit mathematischer Bestimmtheit, dass im Maximum das absolute Gewicht eines Atomes H nicht grösser sein kann, als die eben angeführte Zahl. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1151.). C. J.

Geometrische Chemie.

Henry Wurz erklärt in dieser interessanten Abhandlung chemisch und arithmetisch die relativen Durchmesser der chemischen Molecüle der festen und flüssigen Körper und legt den Grund zu einer wirklichen geometrischen und dynamischen Wissenschaft der Chemie.

Er begann seine Studien über Molecularchemie der festen und flüssigen Stoffe mit dem Studium der Thermochemie und fand bald, dass nicht allein die Temperatur- und Volumenveränderungen gegenseitig sind, sondern dass Veränderungen der Wärmebedingungen und Verhältnisse in einem Medium von bestimmter Temperatur unverändert mitwirken, wenn eine Molecular - oder Volumenveränderung eintritt. Diese Volumenveränderung d. h. die molecularen Verdichtungen und Ausdehnungen beschäftigten denselben zuerst, indem sie unzweifelhaft Aufschluss geben müssten über die Veränderungen der inneren Structur und Natur. Ehe er seine sinnreiche Hypothese aufstellte und nach Untersuchungsmethoden suchte, bespricht er die Arbeiten von Kopp, dessen Ansichten über Gay-Lussac's Gesetz, "dass Körper, wenn gasförmig, sich in multiplen Proportionen verbinden," ob dieses Gesetz auf feste und flüssige Körper nicht auszudehnen sei, und wandte sich dann der Ansicht Schröders zu, dass sich Körper nur in multiplen Proportionen ganzer Zahlen zu gleichen Volumen verbinden. Die frühere Ansicht, dass der gasförmige Zustand der geeignetste sei, um uns Kenntniss vieler wichtiger Gesetze über chemische Verbindungen und Verdichtungen und über die Art und Weise, wie die chemische Kraft wirke, zu geben, lässt er fallen, weil in diesem Zustande ausdehnende und rückwirkende Kräfte wirken, um die meisten anderen Gesetze und Kräfte der Materie zu zerstören. Er folgerte aus Kopps Arbeiten, dass, um das Gesetz der Gase zu erhalten, es nothwendig sei, dieselben bei ein und derselben Temperatur zu vergleichen. Indem er diese auf die festen und flüssigen Körper

eben wohl beziehen konnte, wie auch die Volumenverhältnisse sein mochten, kam er naturgemäss auf die des schmelzenden Eises und die der grössten Dichtigkeit des Wassers bei 4°C. Es war eine maassgebende Temperatur der Natur, bei welcher einfache Beziehungen zwischen gewissen Molecular-Räumen sowohl der festen als flüssigen Körper streng vollzogen sind. Alles Leben, jede Bewegung auf der festen Oberfläche der Erde fängt da an, wo das Eis in den flüssigen Zustand übergeht. Das Molecular-oder Aequivalentvolumen des Eises bei seinem Schmelzpunkt war ein von Natur gegebenes Volumen, auf welche die Volumina aller festen und flüssigen Körper können bezogen werden, wenn sie dieselbe Temperatur haben. Was den grössten Dichtigkeitsgrad des Wassers betrifft, so muss es für jetzt genügen, dass Eis bei dieser Temperatur nicht vorkommt, und als solches nicht darauf bezogen werden kann.

Die Untersuchungen Kopps, dass gewisse organische homologe Reihen durch Additionen von H²C wachsen und solche Additionen durch eine Volumenvergrösserung von 21,8 - 88 Einheiten, je nach der Temperatur begleitet werden; dass in gewissen Fällen, wo wahrscheinlich H2 durch C und umgekehrt ersetzt werden möge, wenig oder gar keine Volumenveränderung eintrete, führten den Verf. neben den Arbeiten von Troost und Hautefeuille dahin, dass die Chemie in ihrem reichen Schatze einen Anhaltepunkt geben müsse, um das richtige Volumenverhältniss des O im HO zu finden. fand ihn in der Dichtigkeit des Wasserstoffhyperoxyds = 1,452. Indem er gewisse Correctionen vornahm, welche wegen der circa 2,63 % Wasser als Unreinheit nöthig waren, erhielt er, später auch auf andere Weise das Volumen des 0 = 5.184 und das des H = 6.408, mit der Voraussetzung, dass die 2 V. O im HO gleich gross sind.

Um das Kohlenstoffvolumen zu erhalten, bezog er sein neues H-Volumen auf die Kohlenwasserstoffe. Seine Bemühungen waren resultatlos. Als er mit den neuen O-Volumen dahingegen auf Carbonate experimentirte, erhielt er es fast in allen Fällen gleichbleibend, nemlich 8. Als er sich den Kohlenwasserstoffen wieder zuwandte, kam er mit dem neuen Kohlenstoffvolumen zu der erschreckenden Thatsache, dass H ein Proteanelement sei, so dass er in organischen Verbindungen wohl kaum jemals aus einer Combinationsform in die andere ohne Volumenveränderung übergeht und sein eigenes Volumen im flüssigen Wasser dem unmittelbaren Volumen dieses Körpers angehört. Die ganze organische

Chemie mit ihren endlosen, manigfaltigen Verbindungen ist vorzugsweise auf diese Proteaneigenschaft des H, auf sein beständiges Verdichten und Ausdehnen, wenn er aus einer Verdichtungsform in die andere übergeht, zurückzuführen. Verf. suchte nun durch mühsame Arbeiten die Gesetze zu finden, nach welcher diese Verdichtungen stattfinden und nennt die organische Chemie nicht mehr die Chemie der Kohlenstoffe, sondern die "Chemie des Wasserstoffs und seiner Volumenveränderungen."

Sauerstoff tritt unverändert, ohne Verdichtung und Ausdehnung in alle Verbindungen ein. Kohlenstoff scheint auch in allen Kohlenwasserstoffverbindungen unverändert, nemlich immer 8 zu sein, wenn er auch im Diamant, Graphit, CO² und CS² und einigen anderen Verbindungen unbeständig ist.

Kohlenstoff und Wasserstoff bilden ein zusammengesetztes Radical H²C, dessen Molecül sowohl ganz oder als im Element Verdichtungen und Ausdehnungen erleidet, (in diesem Molecül ist es nur der H, welcher verändert wird, das Vol. des Kohlenstoffs bleibt unverändert 8), je nach den geometrischen Gesetzen, welchen die Elemente unterworfen sind. Dieses zusammengesetzte Radical nennt er Homologen = Hm und stellt es neben Ammonium als ein electropositives Radical. Soweit er finden konnte, ist es das einzige Kohlenwasserstoffradical, welches existirt, in Folge dessen wirft er alle Alkoholradicale, wie sie alle heissen, über Bord. Nach seinen Methoden erklärt er die Unmöglichkeit ihrer Existenz.

Wasser, also die Verbindung H² O ist nach dem Verf. = H² C ein zusammengesetztes Radical und keinesweges das Oxyd des Metalls Wasserstoffs. Seine Molecüle in Eis erleiden Ausdehnungen und Zusammenziehungen, wie irgend ein anderes Element. Verf. bezeichnet Wasser als ein Radical, mit Hydor-Hd. Folgende Gesetze stellt Verf. nach seinen Arbeiten auf.

1) Das geometrische Gesetz der Molecular-Verdichtung.

"Die Volumen aller einfachen chemischen Molecüle von Elementen oder Radicalen mit der einzigen Ausnahme des Sauerstoffs werden durch Grössen ausgedrückt, welche sie bei der Temperatur des rasch schmelzenden Eises haben; die Verwandtschaft gleicher Cuben einer Reihe ganzer Zahlen, aus welcher Reihe die Zahl, welche dem Molecül des Eises bei dieser Temperatur angehört, ist 27. Verf. betrachtet also die Reihe ganzer Zahlen, diese Cubikwurzeln der Molecularvolumen, vom Standpunkt der Moleculdurchmesser, fasst dieselben als geometrisch feste Körper und spricht von denselben als "Moleculardurchmessern." Das Aequivalent des Wasserstoffs nimmt er 1000 an, um alle Decimalbrüche in den Volumen sowohl als in den Durchmessern zu vermeiden, so dass die Volumina des O. H im gewöhnlichen Wasser und der organische Kohlenstoff nicht 5,184, 6,408 und 8,0 sondern 5184, 6408 und 8000 geschrieben werden. Letzteres ist 20³, also ist der Durchmesser des C in allen organischen Verbindungen und Carbonaten = 20, wohingegen er im Diamant = 15 ist, weil 15³ = 3375 das Volumen des Kohlenstoffs im Diamant ist.

Die Form der Molecüle muss gleich sein, wenn sie regel-

mässige geometrische feste Körper sein sollen.

Verf. stellt nun eine geometrisch volumetrische Multiplicationstafel auf, um die Berechnung der Molecularvolumen, der Durchmesser und der Formeln zu erleichtern.

Unter den Säureelementen, die Halogene sowohl als die Amphigene, nebst Cyan unter Ausschluss von O, sind, soweit die Untersuchungen des Verf. gekommen sind, deren Volumendurchmesser 24 und 28; Fluor ausgenommen, welches 18 hat.

Chlor in den Haloïden und Chloraten hat 24, in 3, 4 und Polychloriden 28.

S in den meisten metall. Sulfiden und Sulfaten 24.

Se in Selenaten 28, in Seleniten 24.

N, ausgenommen in Cy und in seinen einfachen Oxyden, hat, soviel als bekannt ist, 20.

Cy hat 24 in allen Cyaniden.

Si, im Quartz und wahrscheinlich in allen krystall. Silicaten, hat 23.

H variirt, wurde zwischen 16 und 28 gefunden.

Br und J haben in allen Verbindungen, die bekannt sind, 28; die Bromate und Jodate sind ausgenommen und haben 24.

Hieraus folgerte er das Gesetz, dass "die Neigung, die Volumen-Durchmesser zu verändern, paralell ist der Annäherung zu dem äussersten positiven Ende der electro-chemischen Scala," denn O, das electronegativste Element, verändert sich nicht.

In welcher Weise Verf. seine Volumen - oder Molecularformeln findet, mögen folgende Beispiele dienen. HCl, deren Dichtigkeit 1,28; das Aequivalent derselben 36,5 mit 1000 multiplicirt = 36500 und durch die Dichtigkeit $\frac{36500}{1,28}$ dividirt = 28516. Das bekannte Volumen des Chlors in allen Monochloriden ist = 24^{8} = 13824, so dass 28516 — 13824 = 14692 für den H bleibt. Diese Zahl entspricht keinem geraden Cubus, doch in der erwähnten Tafel findet man, dass derselbe zwischen 24 und 25 liegen muss. Hiernach soll Salzsäure = H^{2} Cl² sein, welche H^{2} mit den 2 Durchmessern 24 und 25 enthält.

Die volumetrische oder Molecular-Formel schreibt er:

$$2 \triangle {\mathrm{Cl} \atop \mathbf{24}} ({\mathrm{H. \ H} \atop \mathbf{24. \ 25}}),$$

woraus er bei 00 die wahre Dichtigkeit 1,2785 berechnet.

Verf. lässt nun eine Menge Beispiele und seine Schlüsse folgen und stellt schliesslich noch 2 Hauptgesetze auf, welche ich mittheile. Im Uebrigen muss ich auf die interessante Arbeit verweisen.

2. Gesetz. Das geometrische Gesetz der Molecular-Engymetrie.

Fügt sich ein Molecül einer Reihe Molecüle an, so erstrebt es einen schon vorhandenen Durchmesser oder einen Durchmesser anzunehmen, welcher zunächst über oder unter einem oder 2 schon vorhandenen ist und zwar in der Weise, dass das Bestreben mehr und mehr gegen die Bildung einer Reihe von unmittelbaren oder darauffolgenden Durchmessern ist, welche um so regelmässiger werden, jemehr das zusammengesetzte Molecül zusammengesetzter ist.

3. Gesetz. Das geometrische Gesetz der Molecular-Cratesis.

Das Bestreben eines Elemental - oder Elementoid - Molecüls, sich nach den Radien der Durchmesser zu verändern, wenn es sich mit anderen Elemental - oder Elemetoid - Molecülen vereinigt, steht im Verhältniss seines Basicitätsgrades oder seiner electropositiven Eigenschaft, welche auf die anderen vorhandenen Elemental - oder Elementoid - Molecüle zu beziehen ist. (The american Chemist. No. 69. p. 321. March 1876.).

Zur Kenntniss des Spectrum.

Becquerel hat in den phosphorescirenden Körpern, vorab in den Sulfiden der Erdalkalien, ganz besonders aber in manchen Arten hexagonaler Blende ein Mittel gefunden, um die Existenz eines diesseits vom Roth gelegenen Theils des Spectrum, welche bisher nur aus dem calorischen Effecte gefolgert wurde, auch sichtbar zu machen. Wenn nemlich auf einer mit der betreffenden Substanz bedeckten Fläche durch den violetten und ultravioletten Theil des Spectrum Phosphorescenz hervorgerufen war, so konnte dieselbe durch nachfolgende Projection des diesseits vom Roth gelegenen Theiles nach derselben Stelle hin wieder gelöscht werden, wobei dieses Löschen jedoch nicht gleichmässig, sondern in eigentlichen Spectralstreifen und Spectrallinien, also mit local verschiedener Intensität erfolgt. (Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome X. p. 5.). Dr. G. V.

Zur künstlichen Darstellung von Ozon

wendet Lender gleiche Theile von Manganhyperoxid, übermangansaures Kali und Oxalsäure an. Kommt diese Mischung mit Wasser in Berührung, so entwickelt sich sofort Ozon. Für ein Zimmer von mittlerer Grösse genügen zwei Theelöffel voll von diesem Pulver, das man auf einen Teller bringt und ab und zu mit Wasser befeuchtet. Das so entwickelte Ozon desinficirt die Umgebung, ohne Husten zu erregen.

Wenn auch diese Formel eine der besten von allen bis jetzt vorgeschlagenen ist, so ist ihre Anwendung doch gefährlich und erfordert die grösste Vorsicht. Reiben muss beim Mischen der Ingredienzien vermieden werden, sie müssen in kleinen Mengen mit einem Spatel gemengt werden, und selbst dann kann das feine Pulver der Mischung beim Contact leicht explodiren. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 407.). R.

Chemische Effecte electrischer Spannung.

Berthelot hat eine Reihe neuer Untersuchungen in der durch die Ueberschrift bezeichneten Richtung angestellt. Er fand dabei, dass Ozon sich gleichmässig unter dem Einfinge einer jeden der beiden Electricitäten bilde, und zwar in reich

licher Menge nur bei sehr starken Entladungen. Bei keinem Versuche konnte auch nur eine Spur irgend welcher Stickstoffverbindung nachgewiesen werden, sei es nun, dass das angewendete Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff feucht oder trocken genommen wurde. Dagegen entstand stets Acetylen, wenn der Dampf organischer Verbindungen zusammen mit Stickstoff in eine Röhre eingeschlossen wurde und man nun electrische Entladungen auf das Gemenge wirken Eine Absorption des Stickstoffs durch organische Körper fand ebenfalls unter dem Einflusse jeder der beiden Electricitäten statt und zwar um so langsamer, je geringer die electrische Spannung war. Ozonbildung scheint stets voraus gehen zu müssen, wenn organische Körper atmosphärischen Stickstoff fixiren sollen. (Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXV. p. 87.). Dr. G. V.

Die Pflanzen als Naturbarometer.

Convolvulus arvensis L., Anagallis arvensis L. breiten bei Annährung von nassem Wetter ihre Blüthen aus, während die Trifoliumarten beim Herannahen eines Gewitters ihre Blätter zusammenlegen. Stellaria media richtet bei heiterem Wetter des Morgens gegen 9 Uhr ihre Blüthen in die Höhe. entfaltet die Blätter und bleibt bis gegen Mittag wachend, steht Regen in Aussicht, so hängt die Pflanze nieder und die Blüthen bleiben geschlossen. Schliessen sich letztere nur halb. so ist kein anhaltender Regen zu erwarten. saxifraga verhält sich ebenso. Calendula pluvialis öffnet sich zwischen 6 und 7 Uhr Morgens und pflegt bis 4 Uhr Nachmittags wach zu sein. Ist dies der Fall, so ist auf beständiges Wetter zu rechnen, schläft sie nach 7 Uhr noch, so ist an demselben Tage Regen zu erwarten. Sonchus arvensis und Sonch. oleraceus zeigen für den nächsten Tag heiteres Wetter an, wenn sich der Blüthenkopf bei Nacht schliesst. Regen, wenn er offen steht. Wenn Hibiscus Trionum seine Blüthen nicht öffnet, die Kelche der Carlina acaulis sich schliessen, wenn Oxalis acetosella und die meisten andern Arten dieser Gattung die Blätter falten, dann ist mit Sicherheit Regen zu erwarten. Wenn Lapsana communis die Blüthen Nachts nicht schliesst, Draba verna die Blätter tief neigt, wenn Galium verum sich aufbläht und stark riecht, und wenn endlich die Birke stark duftet, dann ist ebenfalls Regen zu erwarten. Ranunculus repens zieht die Blätter

zusammen, wenn es regnen will; Ranunculus polyanthemus aber lässt dann die Blätter hängen, und Caltha palustris zieht ihre Blätter zusammen, wenn stürmisches oder regnerisches Wetter bevorsteht. Anemone ranunculoides schliesst bei Annäherung von Regen ihre Blüthen und Anemone nemorosa trägt bei trübem Wetter ihre Blüthen nickend, bei heiterem Wetter aufrecht. (Apotheker-Zeitung. No. 39. 1876.).

C. Sch.

Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase.

Friedrich C. G. Müller empfiehlt nachstehende Methode, die sich besonders als Vorlesungsversuch für naturwissenschaftliche Lehrer an Real- und Gewerbeschulen eignen möchte.

Das spec. Gew. der atmosphärischen Luft wird auf folgende Weise ermittelt. Ein Halb-Liter-Kolben wird mit einem sehr gut schliessenden Kautschuckstöpsel versehen, durch dessen Bohrung ein in eine lange Spitze ausgezogenes Glasröhrchen geht. In demselben wird etwas Wasser so lange zum Sieden erhitzt, bis alle Luft ausgetrieben ist, und darauf die Spitze zugeschmolzen. Nunmehr wird der Kolben auf die Temperatur der Umgebung abgekühlt und auf einer Wage. die noch 0,01 g. genau angiebt, ins Gleichgewicht gebracht. Schliesslich bricht man die angefeilte Spitze ab, legt das abgebrochene Stück auf die niedersinkende Schaale und stellt das Gleichgewicht wieder her. Aus dem zugelegten Gewichte ergiebt sich durch Verdoppelung das Gewicht eines Liters Luft. Um die Temperaturcorrection zu sparen, kann man auch mit Eis abkühlen. Die Tension des Wasserdampfes ist dann ebenfalls zu vernachlässigen. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1626.) C. J.

Das Verhalten der Gase.

Andrews hat sich durch Versuche mit sehr vervoll-kommneten Apparaten, welche eine Steigerung des Drucks bis auf 500 Atmosphären gestatten, über das Verhalten der Gase unter ausserordentlichen Druck- und Temperaturverhältnissen Gewissheit zu verschaffen gesucht und dabei gefunden, dass die Gesetze von Mariotte, Gay-Lussac und Dalton für Gase unter sehr hohem Druck absolut keine Geltung haben. So sollen nach Dalton Gase, welche mit anderen auf sie nicht chemisch wirkenden gemengt sind, sich so verhalten, als ob

jedes der einzelnen Gase allein sei. Andrews fand aber, dass z. B. Kohlensäure, welche mit etwa ihrem gleichen Volumen Stickstoff gemengt ist, bei einem Druck von 284 Atmosphären noch nicht flüssig wird, während dieses bei reiner Kohlensäure schon bei 42 Atmosphären eintritt. Das Gay-Lussac'sche Gesetz wird dadurch durchlöchert, dass der Ausdehnungscoöfficient mit dem Druck steigt und bei höheren Temperaturen abnimmt. Wenn endlich bei 63° ein Kohlensäurevolum durch einen Druck von 223 Atmosphären noch einmal so stark comprimirt wird, als ein gleich grosses Luftvolum, so steht diese Erfahrung mit dem Mariotte'schen Gesetze in ausgeprägtem Widerspruch. (Annales de Chimie et de Physic. 5. Série. Tome VIII. pag. 555.). Dr. G. V.

Herstellung von Waagebalken aus Bergkrystall.

Siegf. Stein berichtet: Schon seit mehreren Jahren werden auf seinen Vorschlag Gewichte aus Bergkrystall angefertigt. Um nun mit solchen unveränderlichen Gewichten auch genau wägen zu können, bedarf es einer ebenso unveränderlichen Waage. Der Waagebalken und die beiden Schaalen sollen möglichst leicht sein. Nun hat der Bergkrystall ein spec. Gew. von 2,65, ist also nur wenig schwerer als Aluminium, während die Eigenschaft, weder von Säuren noch von Basen oder von der Luft angegriffen zu werden, den Bergkrystall vortheilhaft vor dem Aluminium auszeichnet. Für die Anwendung eines Waagebalkens aus Bergkrystall spricht ganz besonders der Umstand, dass er relativ starr ist und sich bei normaler Belastung nicht biegen kann, seine Elasticitätsgrenze liegt sehr nahe der Bruchgrenze. Um den drei einzulegenden Achsen genügenden Halt zu geben, muss ein solcher Waagebalken in der Mitte und an beiden Enden etwas dicker sein, wird aber in seinen übrigen Parthien auf das geringste zulässige Maass abgeschliffen, um ihn möglichst leicht zu erhalten.

Verfasser ist augenblicklich damit beschäftigt, die Tragnigkeit des Bergkrystalls zu bestimmen und dessen Elastitätsgrenze zu ermitteln, um darnach die erforderliche Höhe id Dicke eines Waagebalkens bei gegebener Länge und sanspruchter Belastung zum Voraus berechnen resp. festellen zu können. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1824.).

Vorlesungsversuch über Torpedos.

Die ausserordentliche Kraft der Explosivstoffe und ihre Anwendung in den Torpedos lässt sich nach A. Basarow durch folgenden imponirenden Versuch veranschaulichen.

Man macht einen Cylinder aus Pergamentpapier in mehreren Lagen, verschliesst ihn einerseits mit einem Kork, durch welchen die beiden Leitungsdräthe einer electrischen Batterie geführt sind, deren Enden durch einen dünnen Platindrath verbunden sind, füllt den Cylinder mit 3 g. Pulver und verschliesst dann auch das andere Ende mit einem Kork. Schliessung der Korke wird durch festes Umbinden erreicht. Es ist nothwendig, dass der Platindraht ungefähr in der Pulvermasse sich befindet, da sonst viel Pulver unverbrannt bleibt. Diese Patrone wird auf den Boden eines mehrere Liter grossen. mit Wasser gefüllten eisernen Mörsers versenkt, und dann der electrische Strom geschlossen. Es erfolgt ein dumpfer Knall. und das Wasser wird 20 - 30 Fuss hoch emporgeschleudert. Man kann sich daraus leicht eine Vorstellung von der Wirkung der Torpedos machen, die oft mit mehreren Centnern Pulver geladen werden.

Noch mächtiger wirken natürlich die Torpedos, welche statt Pulver Pyroxylin oder Nitroglycerin enthalten. (Ber. d. d. chem. Ges. X, 25.).

Gährung des Glycerins.

Zuerst fand Redtenbacher (1846), dass Glycerin mit viel H²O und etwas Bierhefe versetzt in Gährung geräth. Es findet eine schwache Gasentwickelung statt und die Flüssigkeit wird sauer. Sie wurde mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Die flüchtige Säure gab bei der Bestimmung ihres Silbersalzes Zahlen, die auf Propionsäure passten. Neuerdings erhielten Ross, sowie Armstrong und Brown bei der Wiederholung des Redtenbacher'schen Versuches nur negative Resultate. Zehn Jahre später fand Berthelot, dass Glycerin mit Wasser, Kreide und Caseïn versetzt und einer Temperatur von 40° ausgesetzt in Gährung geräth, die Monate lang andauert.

Alb. Fitz stellte nun Gährungsversuche mit folgender Gährflüssigkeit an:

2000 Thl. Wasser, 100 - Glycerin,

1 - Kaliumphosphat,

0,5 Thl. Magnesiumsulfat,

2 - Pepsin. germ. (als Nährstoff),

20 - Calciumcarbonat und

eine Spur eines Schizomyceten. Herr Fitz kam zu nachstehendem Resultat:

Glycerin lässt sich bei Anwesenheit von CaCO³ bei 40⁰ durch einen Schizomyceten in Gährung versetzen. Die Hauptproducte derselben sind ausser Kohlensäure und Wasserstoff Normalbutylalkohol und Normalbuttersäure. Nebenbei entstehen in ganz kleiner Menge Aethylalkohol und eine höhere Fettsäure, wahrscheinlich Capronsäure. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1348.).

C. J.

Reine Alkoholhefe.

Wie Pasteur nachgewiesen hat, rühren die Krankheiten des Bieres von mikroskopischen Organismen her, die nicht, wie die Hefe, alkoholische Gährung, sondern Bildung von Milchsäure, Essigsäure etc. veranlassen. Es ist nun Moritz Traube gelungen, ganz reine Hefe nach einer sehr einfachen Methode herzustellen. Das Ergebniss seiner grossen Reihe von Versuchen lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Die Entwicklung der Bacterien, auch aller übrigen Krankheitsfermente, sogar der Mycoderma vini, wird in Nährlösungen schon durch geringe Mengen (2,8%) Alkohol erheblich verzögert, durch grössere Mengen von 5,6% und darüber völlig unterdrückt.

2) Auch die Entwicklung der Hefe wird durch Zusatz von Alkohol verlangsamt, findet aber selbst noch in Lösungen

statt, die 8,2 % Alkohol enthalten.

3) Demnach entwickelt sich in geeigneten Nährlösungen,

die 5,6 - 8,2 % Alkoho' enthalten, reine Hefe.

Hat man nun nach 3. erst eine kleine Menge bacterienfreier Hefe gezüchtet, so ist es klar, dass man beliebige Quantitäten derselben durch Aussaat in vorher gekochte Nährlösungen auch ohne weitere Anwendung von Alkohol gewinnen kann, wie auch durch den Versuch bewiesen wurde. Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1239.)

C. J.

Das Kälteschiff "Le Frigorifique."

Bekanntlich sind die verschiedensten Methoden theils mpfohlen, theils wirklich practisch durchgeführt worden, um

die so beispiellos niedrigen südamerikanischen Fleischpreise zu Gunsten des europäischen Marktes auszunützen; Liebig's Darstellungsweise eines Fleischextractes war ein solcher Versuch, heute geht man weiter. Eine französische Gesellschaft hat sich gebildet, um frisches Fleisch aus den Laplatastaaten in best erhaltenem Zustand auf den französischen Markt zu bringen. Sie bedient sich hierzu eines eigenen, Frigorifique

genannten Schiffes von besonderer Construction.

In einem Raum am Vordertheil des Schiffes befinden sich fünf Behälter, von denen jeder 23 Gallonen Methyläther fasst. Dieser wird durch eine mit Dampf getriebene Druckpumpe in eisernen Cylindern condensirt und die zur Wiederverdunstung des zur Flüssigkeit verdichteten Methyläthers nöthige Wärme einer Chlorcalciumlösung entzogen. Durch die so hervorgerufene intensive Kälte wird die Temperatur des Frigidariums, d. h. des zur Aufnahme des frischen Fleisches bestimmten Raumes auf — 6° gebracht und kann leicht noch mehr erniedrigt werden. Dieses Frigidarium, etwa 80 Fuss lang und seiner ganzen Länge nach durch ein Eisengitter in zwei Hälften geschieden, bietet Raum für das Fleisch von 500 Och-Da das Pfund am Verschiffungsplatze nur auf 8 Pfennige zu stehen kommt, so hofft nicht nur die unternehmende Gesellschaft auf lohnenden Gewinn, sondern man darf sich auch der Erwartung hingeben, dass grossen, der Fleischkost dringend bedürftigen europäischen Bevölkerungsklassen dieselbe durch die neue Unternehmung zugänglicher wie bisher gemacht werde. (The Chicago Pharmacist. Vol. IX. pag. 334.). Dr. G. V.

Der Papyrus Ebers.

Es war dem deutschen Gelehrten Ebers vorbehalten, einen höchst interessanten Papyrus ans Licht zu ziehen, welcher in der Nekropolis von Theben drei und ein halbes Jahrtausend geschlummert hatte und dort vor vierzehn Jahren von einem Eingeborenen zwischen den Gebeinen einer Mumie gefunden worden war. Diesem kaufte Ebers seinen Fund um eine hohe Summe ab, entzifferte die gewaltige, in hieratischer Schrift geschriebene Rolle, welche bei einer Breite von 0,3 eine Länge von 20 Metern besass, so dass deren Inhalt jetzt gedruckt in einem interessanten Werke vorliegt.

Uns interessirt dieser Inhalt desshalb, weil er sich auf die Heilkunde bezieht, und offenbar dieser Papyrus eines jener zahlreichen Bücher ist, deren Autorschaft die ägyptischen Priester jenem Hermes Trismegistos zuzuschreiben für dienlich fanden, welcher eigentlich der Gott zahlreicher Erfindungen ist, von den Alchemisten aber als Stammvater ihrer Kunst gepriesen wurde.

Von den Kapitelsüberschriften dieses entzifferten in 110 Seiten getheilten hermetischen Buches nennen wir unter Vorsetzung der betreffenden Seitenzahlen die folgenden:

pag. 1. Von der Zubereitung der Arzneimittel.

pag. 25. Von den Salben zur Entfernung des Ausschlags.

pag. 47. Verzeichniss der verschiedenen medicinischen

Anwendungen des Tequembaumes.

pag. 48. Arzneien zur Erleichterung der Harnansammlung und der Unterleibskrankheiten.

pag. 55. Das Buch von den Augen.

pag. 65. Mittel gegen das Ergrauen und zur Behandlung der Haare.

pag. 66. Mittel, um das Wachsen der Haare zu erzwingen.

pag. 79. Salben zur Stärkung und Heilung der Nerven.

pag. 85. Arznei zur Heilung von Zungenübeln.

pag. 89. Mittel zur Entfernung der Läuse und Flöhe.

pag. 91. Mittel gegen Harthörigkeit.

pag. 99. Geheimes Buch des Arztes. Die Wissenschaft des Herzschlags und die Kenntniss des Herzens, mitgetheilt von dem Priester-Arzt Nebsecht.

Man sieht, es giebt nichts Neues unter der Sonne, denn schon von 36 Jahrhunderten wurde mit Haarfärbemitteln und Wachsthumsbeförderungsmitteln für die Haare Schwindel getrieben, und auch in der Erfindung von schmerzstillenden Mitteln und Insectenpulver gebührt unserer Zeit die Ehre der Priorität nicht. (The Chicago Pharmacist. Vol. VIII. No. XII. December 1875.).

Dr. G. V.

Verzuckerung der Getreidekörner.

Seit einigen Jahren ist eine neue Methode der Veruckerung in einigen Getreidebrennereien, namentlich in Russand und Mitteldeutschland, eingeführt. Dieses, von den Practikern als die Ausbeute vermehrend, begünstigte Verahren besteht in der Anwendung einer schwachen Lösung schwefeliger Säure während der diastatischen Verzuckerung.

Man unterwirft das Gemenge von Mehl und feingemahenem Malz einer kalten Maceration in wässeriger schwefeliger Säure funf Stunden lang, worauf das Gemenge auf 70 — 75° C. erwärmt und wie gewöhnlich behandelt wird. Obgleich diese Methode für die Getreidebrennerei ein grosses Interesse bietet, war doch noch nicht die Wirkung der schwefeligen Säure auf Spiritus liefernde Substanzen untersucht. Dieses unternahmen zwei russische Chemiker Hémilian und Melnikoff.

Bei einer Reihe von Versuchen fanden die Genannten, dass schwefelige Säure und andere, selbst in kleinsten Mengen angewandte Säuren die Zucker bildende Fähigkeit der Diastase erheblich vermindern. Arbeitet man also nach der neuen Methode, so verhindert man die Wirkung eines Theiles des Malzes. Andrerseits macht die schwefelige Säure bei längerer Maceration das Getreidestärkemehl zur Umwandlung in Zucker geeigneter. Wahrscheinlich löst die Säure dabei langsam den Kleber und die andern Eiweissstoffe, welche die Stärkekörnchen im Mehl einhüllen, und begünstigt so den unmittelbaren Contact dieser Körnchen mit der Diastaselösung während der Verzuckerung.

Man kann annehmen, dass bei der neuen Methode die durch schwefelige Säure hervorgebrachte Wirkung in der Differenz zweier entgegengesetzter Thätigkeiten besteht: die eine der Alkoholbildung nachtheilige vermindert die Zucker bildende Fähigkeit des Malzes; die andere begünstigt die vollkommenste Umwandlung des im Material enthaltenen Stärkemehls. Diese Differenz, welche die Zuckermenge bedingt, hängt direct von der Dauer der kalten Maceration und von

der Menge der angewandten schwefeligen Säure ab.

Die grösste Ausbeute an Zucker erhält man bei 5 bis 6 stündiger Maceration mit einer Lösung von 0,1 bis 0,13 % der Mischung von Mehl und Malz. Verlängert man die Maceration und vermindert gleichzeitig die Menge der Säure, so erreicht die Zuckermenge dasselbe Maximum. Wird 18 Stunden macerirt, so unterscheidet sich das Ergebniss nur wenig von dem durch Anwendung von schwefeliger Säure erhaltenen Resultat. Da aber lange dauernde Maceration des Mehls in reinem kalten Wasser immer Säuerung und beginnende Fäulniss mit sich führt, was bei Gegenwart der Säure nie geschieht, so ist eine kurze Maceration mit schwefelige Säure einer langen in reinem Wasser vorzuziehen.

Vermehrt man die Menge der Säure und kürzt die Dauer der Maceration, so vermindert sich die Zuckermenge schnell, wei der schädliche Einfluss der Säure auf die Diastase die gün stige Wirkung der Säure auf das Mehl zu überwiegen be

ginnt.

Unter den günstigsten Bedingungen beträgt die Zuckermenge, die sich unter dem Einflusse der schwefeligen Säure bildet, 2 bis 3 Gewichtsprocent der Getreidekörner.

Während der kalten Maceration verwandelt sich die schwefelige Säure nicht in Schwefelsäure, aber sie bildet mit dem macerirten Material Verbindungen, welche ohne Abscheidung von Schwefel schwefelige Säure entwickeln, wenn man sie mit Mineralsäuren behandelt. Es bilden sich demnach keine unterschwefeligsauren Salze.

Die Farbstoffe des Malzes werden bei der kalten Maceration durch die Einwirkung der schwefeligen Säure zerstört. Es ist ferner sicher, dass die durch schwefelige Säure gebildeten Verbindungen nicht merklich die zuckerbildende Fähigkeit der Diastase hindern.

Die oben genannten Chemiker schlagen folgende Aus-

führung der neuen Methode vor:

Man macerirt kalt 5 bis 6 Stunden lang das Mehl allein, ohne Malz, in einer Lösung von schwefeliger Säure in dem oben angeführten Verhältnisse, dann erwärmt man die Masse auf 50°C., um Spuren noch freier Säure zu verjagen, dann fügt man das Malz durch Einteigen hinzu unter steigender Erwärmung bis auf 70 bis 75°C., die gewöhnliche Tempera-

tur der Verzuckerung.

Was die Wirkung der schwefeligen Säure auf die Gährung anlangt, so haben vergleichende Versuche ergeben, dass diese Säure im freien Zustande, selbst in kleinen Mengen von 0,2% des Zuckers, die alkoholische Gährung merklich erschwert, indem sie dieselbe sehr verlangsamt, während die während der Maceration durch schwefelige Säure gebildeten Verbindungen in dem gewöhnlichen Verlaufe der Gährung keine Aenderung veranlassen; sie verläuft regelmässig und hört erst dann auf, wenn keine Spur Zucker mehr vorhanden ist.

Bei der Gährung der mit Beihilfe von schwefeliger Säure erhaltenen Maische entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff neben sehr kleinen Mengen von Kohlensäure und es bilden sich Schwefelverbindungen, die noch zu untersuchen sind. —

Es ist für die Praxis wichtig, dass bei der Gährung von hwefelverbindungen-haltiger Maische sich fast zweimal weger freie Säuren bilden als bei dem gewöhnlichen Process Fragiritusbildung. Man begreift so die Nützlichkeit des uen Verfahrens, da die Gegenwart freier Säuren in gegohnen Flüssigkeiten den Alkoholgehalt vermindern. Endlich

werden durch diese neue Methode die Schlempen weniger säurehaltig, wodurch sie für das Vieh nährkräftiger und weniger nachtheilig werden. (Revue des Bières, des Vins et des Alcools 1876. No. 131.).

Petroleumstatistik der vereinigten Staaten.

Nach Chandlers Ermittelungen wurden in Pennsylvanien an Petroleum gewonnen etc., wie nachstehende Tafel erkennen lässt:

| Jahr. | Fässerzahl. | Jährlicher Durch- schnittspreis an den Quellen, | Gesammt- preis an den Quellen. | Ausfuhr roh oder sein Aequivalent, Fässer. | Ausfuhr- preis an den Quellen. |
|-------|-------------------|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| | | Doll. | Doll. | | Doll. |
| 1859 | 3,200 | 13,00 | 41,664 | | |
| 1860 | 650,000 | 6,72 | 4,368,000 | | |
| 1861 | 2,113,600 | 2,73 | 5,770,128 | 27,812 | 75,926 |
| 1862 | 3,056,606 | 1,68 | 1,135,098 | 272,192 | 457,282 |
| 1863 | 2,611,359 | 3,99 | 10,419,322 | 706,268 | 2,818,009 |
| 1864 | 2,116,182 | 9,66 | 20,442,318 | 796,824 | 7,697,319 |
| 1865 | 3,497,712 | 6,57 | 22,979,967 | 745,138 | 4,895,556 |
| 1866 | 3,597,527 | 3,73 | 13,418,775 | 1,685,761 | 6,287,888 |
| 1867 | 3,347, 306 | 3,18 | 10,644,443 | 1,676,300 | 5,330,634 |
| 1868 | 3,775,741 | 4,15 | 15,420,325 | 2,429,498 | 10,082,416 |
| 1869 | 4,215,010 | 5,85 | 24,657,750 | 2,568,713 | 15,026,971 |
| 1870 | 5,659,000 | 3,80 | 21,504,200 | 3,530,068 | 13,414,258 |
| 1871 | 5,795,000 | 4,35 | 25,208,250 | 3,890,326 | 16,922,918 |
| 1872 | 6,539,103 | 3,75 | 24,521,636 | 4,276,660 | 16,037,475 |
| 1873 | 9,879,455 | 1,84 | 18,178,197 | 4,981,441 | 9,165,851 |
| 1874 | 10,910,303 | 1,17 | 12,765,054 | 4,903,970 | |
| 1875 | 8,619,639 | 1,21 | 10,429,763 | 5,200,000 | 6,292,000 |
| Tota | d 76,326,733 | | 245,904,880 | 37,690,971 | 120,242,147 |
| und z | war ist die | Ausfuhr fü | r | 1874 | 1875 |
| Ro | hes Oel, Fa | isser à 42 (| Gallonen 2 | 99,008 | 386,664 |
| | ffinirtes Oe | | | , | 549,532 |
| Scl | hmieröl . | | | | 2,584 |
| | phtha . | | 1 | 99,660 | 283,676 |
| | ckstand . | • • • • | | _ | 47,316 |
| | ffinirtes O | el, Behälte | r von | _ | 41,010 |
| | à 10 Gallon | | | 38,595 2 | 621,507 |
| Na | phtha . | | | 1,550 | 19,100 |

Das aus dieser Gegend kommende Oel ist fast alles raffinirt, so dass 2 Doll. fürs Raffiniren und 2 Doll. 50 Cts. für Transport bis zum Schiffe per Fass dazu gerechnet werden, um den Exportpreis für's Fass zu haben. (The american Chemist. January 1876. No. 67. p. 25.). Bl.

Rolle der Kohlensäure bei der Blutgerinnung.

Schon einigemal war in diesen Blättern von dem Streit die Rede, welchen einige französische Chemiker über die Ursache der Blutgerinnung an der Luft gegeneinander führen. Dr. Glénard behauptet entgegen den Versicherungen der Herren Mathieu und Urbain, dass die Kohlensäure hiermit nichts zu thun habe und bewies seine Behauptung damit, dass er eine mit Blut gefüllte Ader stundenlang in einer Kohlensäureatmosphäre aufhing, ohne dass Gerinnung eintrat. Seine Gegner wenden ein, dass wegen der Exosmose des Wassers die Endosmose der Kohlensäure nur äusserst langsam habe stattfinden können und diese zunächst von den Blutkügelchen absorbirt worden, also gar nicht als freie Kohlensäure zur Wirkung gekommen sei.

Diese Einwürfe hat jetzt Glénard auf Kosten eines armen Esels entkräftet. Diesem wurde ein Stück der Jugularis bei lebendigem Leibe an zwei Stellen durch Unterbindungen abgeschnürt und herausgeschnitten. Die Ader mit ihrem Blutinhalt wurde nun eine Stunde lang in freier Luft vertical aufgehängt, wodurch sich Cruor und Plasma schieden. aber keine Gerinnung eintrat. Etwas oberhalb der Cruorschicht wurde jetzt eine weitere trennende Ligatur angelegt, durch Oeffnung der Endligatur auf der Seite des Cruor dieser vollständig entfernt, der dadurch gewonnene leere Abschnitt mit Kohlensäure gefüllt, wieder geschlossen und sodann die mittlere vom Plasma trennende Ligatur beseitigt. Das von allen Blutkügelchen befreite Plasma war so in directen Contact mit der Kohlensäure gebracht, die ganze Ader wurde noch eine Stunde in einen Kohlensäurestrom gelegt, aber das Plasma rerann nicht, also behielt Dr. Glénard Recht. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 12. Janv. Dr. G. V. 1876.).

Oxydation von Glycocoll, Leucin und Tyrosin und Vorkommen der Carbaminsäure im Blute.

Einer unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit von Dr. E. Drechsel entnehme ich folgende Daten.

Glycocoll wurde in wässrigem Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von übermangansaurem Ammoniak versetzt. Es fand sofort Einwirkung statt, und als Producte der Oxydation entstanden: Kohlensäure, Oxalsäure, Carbaminsäure, Oxaminsäure und Wasser. Harnstoff wurde, selbst bei Gegenwart von viel überschüssigem Ammoniak, nicht gebildet. Diese Bildung von Carbaminsäure war neu; bisher war nur eine Entstehungsweise derselben bekannt, nämlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ammoniak, indem man beide Gase in absolutem Alkohol zusammentreten lässt. Durch weitere Versuche, die Verfasser über ihre Bildungsweise anstellte, kam er zu dem Schluss, "dass sich Carbaminsäure überall da bildet, wo stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in alkalischer Lösung verbrannt werden," oder allgemeiner ausgedrückt, "wo überhaupt Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen." Oxydationsversuche mit Leucin, Tyrosin und Albumin hatten ebenfalls stets unter den Oxydationsproducten Carbaminsäure ergeben. constatirte Dr. Drechsel dieselbe im Serum des Hundeblutes. (Journ. f. pract. Chem. 12, 417.).

Verhalten schwefelhaltiger Substanzen im Thierkörper.

Einer Mittheilung E. Salkowski's über obigen Gegenstand entnehme ich folgende Notizen:

 Die Aethylschwefelsäure und Amylschwefelsäure passiren den Körper ohne Veränderung, sie vermehren die Schwefelsäure des Harns nicht.

2) Die Aethylsulfosäure C² H⁵ · SO³ H erscheint zum grössten Theil unverändert im Harn wieder; sie vermehrt die Schwefelsäure desselben nur unbedeutend.

3) Die Isäthionsäure zersetzt sich in viel stärkerem Grade, sie vermehrt die H² SO⁴ des Harns ansehnlich, namentlich bei Pflanzenfressern, weniger bei Fleischfressern.

4) Die Disulfätholsäure erscheint unverändert im Harn, höchstens eine sehr kleine Menge H² SO⁴ liefernd. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 140.). C. J.

Ueber Sulfosäuren im Harn.

Vor Kurzem machte E. Baumann die Mittheilung, dass im Harn besonders von Pflanzenfressern gepaarte Schwefelsäuren vorkämen. Bei näherer Untersuchung fand er, dass diese Säuren Sulfosäuren sind. Durch conc. HCl werden ihre Salze zerlegt und die Säuren selbst werden gespalten unter Wasseraufnahme in H2 SO4 und andere Körper. Um im Harn Sulfate und Sulfosäuren neben einander zu bestimmen, verfährt man folgendermaassen: Der frische Harn wird mit C2 H4 O2 stark angesäuert und mit überschüssigem Ba Cl2 versetzt. Der Niederschlag, welcher alle H2SO4 enthält, die in Form von Sulfaten im Harn enthalten war, wird abfiltrirt und das Filtrat mit dem gleichen Volum starker HCl mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der dabei ausgeschiedene Niederschlag enthält neben einem amorphen organischen Körper BaSO4, dessen Schwefelsäure nicht als Sulfat im ursprünglichen Harne vorhanden war. Nach dem Verfasser sind hauptsächlich drei Substanzen im Harne, welche als Sulfosäuren erkannt werden konnten: die sogenannte "Phenol bildende", die "Indigo bildende" und die "Brenzcatechin bildende Substanz." Den ersten dieser Körper konnte Verfasser aus dem Pferdeharne in krystallisirtem Zustande abscheiden. Pferdeharn wird zum Syrup verdunstet, mit 80% Alkohol aufgenommen, nach Abdestilliren des Alkohols wird wieder zum dünnen Syrup verdunstet und einige Tage stehen gelassen, wobei sich reichliche Krystalle bilden. Der Krystallbrei wird abfiltrirt, durch Pressen zwischen Filtrirpapier möglichst von der Mutterlauge befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Alkohol in blendend weissen perlmutterglänzenden Tafeln erhalten. Durch Erhitzen mit conc. HCl wird diese Substanz gespalten in Phenol und saures, schwefelsaures Kali und erwies sich durch die Analyse als phenolsulfosaures Kali

C⁶ H⁴ OH KOSO².

Verfasser untersuchte nun, ob in den Organismus einreführtes Phenol unverändert durchgeht oder in die Sulfoure übergeführt wird. Harn von mehreren mit Carbolsäure handelten Patienten enthielt keine Spur freies Phenol, lierte aber reichliche Mengen davon nach dem Erwärmen mit dzsäure. Ein an einem Hunde angestellter Versuch ergab is interessante Resultat, dass nach Einführung genügender ingen Phenol in den Organismus die Sulfate aus dem Harn verschwinden, dagegen natürlich die Menge des phenolsulfosauren Salzes sich vermehrt. Die weitere Untersuchung des Harns in dieser Richtung behält sich Verfasser vor. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 54. 1876.).

Milch von kranken Kühen.

1) Eczarma epizootica.

Wynter Blyth beobachtete mikroskopisch und untersuchte chemisch die Milch dieser kranken Kühe, an deren

Genuss am 3. Tage ein Kalb starb.

Am ersten Tage war kein abnormer Stoff in der Milch zu erkennen, ausgenommen, dass die Milchkügelchen nicht frei und einzeln, wie sie gewöhnlich vorkommen, sondern gruppenförmig vereinigt waren. Am 3. Tage entstanden gestreckte, abgeplattete stark lichtbrechende Körper, welche sich in Zwischenräumen anzogen. Durch verdünnte Essigsäure sowohl als durch Jod wurden dieselben nicht verändert und durch Magentaroth wurden sie nicht gefärbt. Am 4. Tage verschwanden dieselben nach und nach, traten später nicht wieder auf und Eiterzellen, Vibrionen, Bacterien, Epithelialzellen wurden gefunden. Die meisten derselben mögen durch Abtropfen der ungeheilten Geschwüre am Eiter der Thiere in die Milch gekommen sein.

Die Zusammensetzung der Milch dieser kranken Thiere war folgende zum Vergleich mit der gesunden Milch.

| | Wasser. | | Caseïn. | Milch- zucker. | ASCDA | theile ausser | |
|------|----------|-----------|------------|-------------------|----------|---------------|--|
| | Milch e | iner gesu | nden Kuh. | | | Fett. | |
| | 87,550 | 3,070 | 4,160 | 4,760 | 0,730 | 9,650 | |
| | Milch ei | ner krank | en Kuh nac | h den Tag | en der E | rkrankung: | |
| Tag | | | | | | | |
| 1. | 91,239 | 0,390 | 2,899 | 4,809 | 0,663 | 8,371 | |
| 2. | 79,903 | 5,010 | 14,8 | 380 | 0,707 | 15,087 | |
| 2. | 86,320 | 3,838 | 9,1 | 135 | 0,707 | 9,842 | |
| 3. | 87,676 | 0,891 | 3,948 | 7,152 | 0,333 | 11,433 | |
| 4. | 83,852 | 7,798 | 3,469 | 4,669 | 0,212 | 8,355 | |
| 5. | 87,900 | 1,062 | 10, | 376 | 0,662 | 11,038 | |
| 7. | 86,067 | 1,587 | 10,8 | 349 | 0,507 | 11,356 | |
| 14. | 83,882 | 3,961 | 11,4 | 1 78 | 0,679 | 12,156 | |
| (The | american | Chemist. | No. 66. | Decembe | r 1875. | p. 226.). | |

Lösliches getrocknetes Blut.

G. Le Bon ist es mit Hülfe eines besonders construirten Apparates gelungen, grosse Mengen von Blut unter vermindertem Drucke bei einer die Körperwärme nicht übersteigenden Temperatur zu einem Pulver einzutrocknen, welches sowohl noch die unveränderte Zusammensetzung des Bluts, als auch dessen sonstige Eigenschaften bewahrt hat. Eine Probe dieses Pulvers, welche schon 18 Monate alt war, gab beim Schütteln mit Wasser und Filtriren eine schön rothe Flüssigkeit, welche sich ganz wie frisches defibrinirtes Blut verhielt, beim Erhitzen gefällt wurde und die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen des Hämoglobins gab. Ein in diese trockene Form gebrachtes und im Uebrigen unverändert gebliebenes Blut kann dazu berufen sein, bei der Verpflegung von Armeen in Feldzügen eine grosse Rolle zu spielen und auch in der Therapie wegen seines Eisenreichthums und seiner tonischen Eigenschaften wichtige Dienste zu (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXII. Dr. G. V. pag. 428.).

Cosmolin und Vaselin.

Unter diesen Namen werden von Nordamerika aus zwei Körper in den Handel gebracht, die beide aus dem rohen Petroleum herstammen und den Rückstand bilden sollen, welcher beim Abdestilliren der flüchtigen Antheile des Petroleums zurückbleiben. Dieser Rückstand wird durch Behandlung mit überhitztem Dampf und Thierkohle gereinigt.

Cosmolin und Vaselin unterscheiden sich wenig in ihren Eigenschaften und es scheint fraglich, ob sie nicht eigentlich identisch sind und die Verschiedenheit entweder durch das Bereitungs- oder Reinigungsverfahren bedingt ist. Das Cosmolin ist ein gelber, durchscheinender, fluorescirender, halbfester Körper. Schmelzpunkt etwa 40° C., spec. Gew. 0,866 bei 45°. Es ist von schwachem Geruch, bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, fängt bei 160° unter theilweiser ersetzung zu verdampfen an. Das Vaselin zeigt dieselben ussern Eigenschaften, unter dem Mikroskop erkennt man ber in der Masse eine Menge nadelförmiger Krystalle. Wahrcheinlich bildet es in starker Kälte eine feste ganz krystallische Masse. Schmelzpunkt etwa 37°, spec. Gew. 0,840 ei 55°.

Beide bestehen bis auf ein ganz Geringes an Feuchtigkeit und Aschenbestandtheilen aus Kohlenwasserstoffen, die selbst von concentrirten Säuren und Kalilauge nur wenig oder gar nicht angegriffen werden und wahrscheinlich zu der Reihe C" H"2 zu den sogenannten Paraffinen gehören. Beide verhalten sich auch gegen Lösungsmittel fast gleich: in Wasser unlöslich, in Alkohol etwa zu einem Drittel, in Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl völlig löslich, mit fetten uud flüchtigen Oelen mischbar. Aus der ätherischen oder alkoholischen Lösung scheiden sich beim Abkühlen auf bestimmte Grade Körper von verschiedenem Schmelzpunkt ab. An der Luft verändern sich Cosmolin und Vaselin nicht und können daher statt des Fettes zu Salben, Suppositorien und Schmiere vortheilhaft benutzt werden. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 293. Febr. p. 623. No. 295. Febr. p. 661 u. No. 297. March 1876. p. 707.).

Fabrikation des Eosins.

Die fabrikmässige Darstellung des Eosins bot noch Schwierigkeiten, wenn auch nach Kopp aus dem Brasilienholz fast chemisch reines Resorcin, von welchem Eosin ein Derivat ist, gewonnen wurde.

Nach Egle's Methode stellten Bindschedler und Busch ein billiges Eosin dar. Benzin wurde in Resorcin übergeführt, indem benzindischwefelsaures Natron mit überschüssigem Aetznatron geschmolzen wurde. Das erhaltene Resorcin wurde durch Phthalsäure in Fluorescin übergeführt und aus diesem durch Bromirung Eosin erhalten.

Fluorescin vereinigt sich mit Brom leicht, sei es in Eisessig gelöst oder in Wasser vertheilt. Jeder Tropfen Brom verschwindet sofort, so dass es schwierig ist den Zeitpunkt zu erkennen, wo die Einwirkung des Broms ausgesetzt werden muss. Hiervon hängt der Erfolg ab, d. h. die Reinheit und die glänzende Farbe des Eosins.

Reines Fluorescin färbt Seide schön gelb. Wird Fluorescin in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und nach und nach in mit Essigsäure angesäuertes Wasser geschüttet, so erhält man eine Farbe, in welcher Seide schön gelb gefärbt wird. In ammoniakalisches Wasser die gefärbte Seide getaucht, geht die gelbe Farbe in eine rothe Schattirung über, welches um so mehr erfolgt, als Brom der Flüssigkeit zugesetzt

wurde. Die bläuliche Schattirung, welche mit Eosin erhalten werden kann, erreicht man langsam. Eine weitere Bromeinwirkung zerstört den Farbstoff. Je nach der Einwirkung des Broms kann man das reinste Gelb oder die verschiedenen Schattirungen bis zur blauen Farbe des Eosins aus dem Fluorescin erhalten. (The american Chemist. (Chem. News). No. 66. December 1875. p. 225.).

Anwendung des Eosins.

De pierre wendet das Tetrabromfluorescin = $C^{40}H^8Br^4O^{10}$, welches mit Kali vereinigt das Eosin bildet, dessen Formel $C^{40}H^6Br^4K^2O^{10}$ ist und welches folgende Eigenschaften hat, in den Färbereien an.

Eosin ist ein röthlich braunes metallglänzendes Pulver, welches in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, in den Alkalien, kohlens. Alkalien, Glycerin und in Seifen löslich, dagegen in Aether, Phenylsäure, Anilin und Benzin unlöslich ist. Seine Löslichkeit ist weit grösser, als die des Fuchsins; 1000 Thle. kaltes Wasser lösen 400 Thle. und 1000 Thle. kochendes Wasser 450 Thle. Eosin auf. Die warme Lösung riecht nach Brom. In Alkohol ist es weniger als Fuchsin löslich; 11 Thle. lösen 1 Thl. Eosin wird, da es ein Kalisalz ist, durch die meisten Säuren, besonders aus concentr. Lösungen zersetzt, indem sich ein flockiger, röthlich-oranger Stoff abscheidet. Die Essigsäure zersetzt Eosin ebenfalls, jedoch bleibt die Lösung rosaroth gefärbt, weil die Säure des Eosins etwas in Essigsäure löslich ist.

Fast alle löslichen Salze geben mit Metallbasen Lacke, von welchen die Zinn-, Aluminium- und Bleilacke besonders glänzend und schönroth sind. Zink giebt einen gelben Niederschlag; Silber und Quecksilber violette Lacke und Kupfer einen bräunlich rothen Lack. Theilweise sind die Niederschläge in Wasser, besonders in Kalkwasser löslich.

Seide und Wolle sowie alle Thierstoffe können damit dauerhaft gefärbt werden; Baumwolle hingegen nicht. e gewöhnlichen Beizmittel wie Zinnsäure, Tannin, Thonerde, sen, Glycerin, arsenige Säure und Caseïn werden durch osin nicht gefärbt; eine, wenn auch nicht glänzende Farbe ird mit Eiweiss hergestellt. (The american Chemist. No. 66. ecember 1875. p. 217.)

Reinigung der Anthracen-haltigen Oele.

A. Macd. Graham verwirft mit Recht die Methode der fractionirten Destillation behufs der Gewinnung von Anthracen des Handels. Das andere, meist gebräuchliche Verfahren: Beseitigen der ersten Vorläufe und Destillation bis zur Verkohlung des Rückstandes, giebt zwar das gesammte Anthracen, aber enthalten zu höchstens 12 % in dem Rohdestillat. Dagegen gelang es Graham, durch Concentration und Wiederabkühlen des filtrirten Oeles das Anthracen zum Auskrystallisiren zu bringen. Er gewann so leicht ein Product von 36 % reinen Anthracens und es ist nicht zu bezweifeln, dass bei sorgfältigerem Verfahren die Ausbeute eine noch höhere sein dürfte. (Monit. scientif. Mai 1876. p. 526.). C. E.

Zur Kenntniss der β-Naphtoësäure.

P. Vieth stellte durch Erhitzen gleicher Mengen Naphtalin und engl. Schwefelsäure auf 150-160° zunächst die Sulfosäuren dar, die durch Behandeln mit Kalkmilch und kohlensaurem Natron in die Natriumsalze übergeführt wurden. In geeigneten Gefässen werden letztere mit Cyankalium, respective mit gelbem Blutlaugensalz erhitzt und neben vielen Ammoniumsalzen Naphtalincyanid abgetrieben. Letztere mit alkohol. Kali gekocht liefern die α - und β -Naphtoate des Kaliums, die durch Salzsäure abgeschieden, und durch Kochen mit CaH²O² von einander getrennt werden, das β-Kalksalz ist sehr schwer, das α-Salz sehr leicht in Wasser löslich. Die sublimirte Säure — Schmelzpunkt 1820 — elementaranalytisch bestimmt, erwies sich als C11 H8 O2. Durch Behandlung von Nitronaphtalin und Cyankalium lässt sich Naphtalincyanid u. s. w. nicht erhalten. Die Naphtoësäure wurde vom Verfasser durch Darstellung von Salzen, Aethern, Amiden etc. des weiteren charakterisirt. Beide Naphtoësäuren liefern bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure Phtalsäure. (Ann. Chem. u. Ph. 180. 3. 305.).

Zersetzung der wasserfreien Blausäure.

De Girard macht darauf aufmerksam, dass das zur Entwässerung der Blausäure benutzte Chlorcalcium absolut neutral, frei von Aetzkalk sein muss, da sich sonst Cyancalcium und durch dessen Wechselwirkung mit dem vorhandenen Wasser ameisensaurer Kalk und Ammoniak bildet. Letzteres geht in der Form von Cyanammonium mit der wasserfreien Blausäure über und verursacht deren baldige Zersetzung. (Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. pag. 224.). Dr. G. V.

Darstellung von Cyanalkalimetall.

E. Erlenmeyer empfiehlt folgendes einfaches Verfahren. Durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz mit Natrium in dem nachstehender Gleichung

entsprechenden Verhältnisse:

2 K⁴ FeCy⁶ + Na⁴ = 8 KCy + 4 NaCy + Fe² bekommt man eine vollkommen farblose, leichtflüssige Schmelze, welche man fast vollständig von dem ausgeschiedenen metallischen Eisen abgiessen kann. Das erhaltene Product ist schneeweiss und enthält im Mittel 40 % Cyan in der Form von Cyanalkalimetall. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1840.).

C. J.

Umwandlung des oxalsauren Ammoniaks.

Gelegentlich des häufigen Gebrauchs einer verdünnten Lösung von oxalsaurem Ammoniak zur volumetrischen Bestimmung des Kalkes machte G. Fleury die Beobachtung, dass die Stärke der Lösung des Ammoniumoxalats von Tag zu Tag abnahm, indem sowohl die reducirende Wirkung auf übermangansaures Kali, als auch die fällende auf Chlorcalciumlösung sich verringerte. Eingehende Untersuchung zeigte, dass sich auf Rechnung des oxalsauren kohlensaures Ammoniak bildete, wobei das erstere im Verlauf von sechs Wochen vollständig verschwand. Aehnliches geht auch mit einer verdünnten Lösung von oxalsaurem Kali vor sich. (Journal de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. pag. 375.).

C. Bücherschau.

chrbuch der organischen Chemie von Professor Dr. J. Lorscheid, 2. Auflage. Herder'sche Verlagsbuchhandlung zu Freiburg im Breisgau. Ladenpreis 3 M. 60 Pf.

Auf etwa 250 Seiten gr. 8° giebt der Verfasser nicht allein einen uten, kurzen Ueberriss der organischen Chemie, sondern flechtet auch wichtigsten Theile der physiologischen und technologischen Chemie

an den passenden Stellen ein, z. B. Schnellessigfabrikation, Bierbrauerei, Bäckerei, Gerberei, Zuckerfabrikation, Papierfabrikation, die chemischen Vorgänge im Pflanzen- wie im Thierorganismus, Verdauung etc. etc. Die Einleitung des Werkchens erklärt kurz die Begriffe: organische Chemie, organische Radicale, homologe und heterologe Reihen u. s. w., hieran schliesst sich die organische Chemie in ihren wichtigsten Verbindungen, vom Verfasser behandelt nach den 7 Klassen: 1) Fettkörper, in welchem Abschnitte auch die verschiedenen chemischen Theorien besprochen werden; 2) Wasserstoffärmere Verbindungen; 3) Kohlenstoffreichere Verbindungen; 4) Aromatische Substanzen; 5) Naphtalinverbindungen; 6) Cyanverbindungen und 7) Verbindungen und Synthese der organischen Verbindungen und über die Analyse und Synthese der organischen Verbindungen und über die chemischen Vorgänge im Thier- und Pflanzenkörper.

Dem Werke liegt die Radicaltheorie nach den neuesten Anschauungen zu Grunde, jedoch versäumt der Verfasser nicht, die St.ucturtheorie besonders bei den aromatischen und isomeren Verbindungen gebührend zu berücksichtigen. Klarheit der Sprache und Knappheit der Ausdrucksweise zeichnet dasselbe vortheilhaft aus, und wüssten wir kaum etwas auszusetzen. Nur die Formel der Gallusgerbsäure C²⁷ H²² O¹⁷ dürfte gegenüber den neueren Untersuchungen von Schiff wohl nicht mehr haltbar sein. Nach letzterem ist die durch Aether-Alkohol aus Galläpfeln extrahirbare Gerbsäure vielmehr ein wechselndes Gemenge von Traubenzucker und Digallussäure C¹⁴ H¹⁰ O⁹, welche durch Anbydridbildung aus 2 Molecülen Gallussäure entstanden ist und unter Einwirkung von Säuren die Elemente eines Molecüls Wasser wieder aufnimmt und sich in 2 Molecüle Gallussäure spaltet.

Druck, Papier, sowie die in den Text gedruckten 73 Abbildungen sind vorzüglich und lassen den normirten Preis als einen sehr mässigen erscheinen.

Geseke, den 26. Mai 1877.

Dr. Jehn.

Beiträge zur Patentfrage. Zeitfragen Heft 1. Abtheilung Gewerberecht.

Obigen Titel führt ein bei F. Kortkampf in Berlin 1877 erschienenes Heftchen, welches alles bis jetzt nach dieser Richtung hin geschehene, deutlich und übersichtlich in folgender Reihenfolge enthält.

1) Aus den Vernehmungen der vom Bundesrathe berufenen Sachverständigen. 2) Entwurf eines Patentgesetzes, veröffentlicht vom Reichskanzler-Amte. 3) Rundschreiben an die Bundes-Regierungen, betr. den Entwurf eines Patent-Gesetzes. 4) Schreiben des Vorstandes des Deutschen Patentschutz-Vereins an das Reichskanzler-Amt, betr. den Entwurf eines Patentgesetzes. 5) Uebersicht aller von 1850—1875 einschliesslich ertheilten Patente.

Uhlstädt, 25. Mai 1877.

C. Schulze.

ARCHIV DER PHARMACIE.

8. Band, 2. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Das Nördlinger Register.

Beitrag zur Geschichte der deutschen Pharmacie im XV, Jahrhundert.

Von F. A. Flückiger.

Im Archiv der Pharm. Bd. 201 (1872) p. 433 und folg. habe ich unter dem Namen Frankfurter Liste ein Drogen-Verzeichniss aus der Mitte des XV. Jahrhunderts veröffentlicht, welches mir einen merkwürdigen Einblick in die damalige Pharmacie zu gewähren scheint. Ich denke denselben ferner erweitert zu haben durch die in der gleichen Zeitschrift Bd. 207 (1875) p. 422 und folg. und Bd. 208 (1876) p. 52 etc. mitgetheilten Documente zur Geschichte der Pharma-Der Wunsch, derartige Quellen mehr zu Tage gefördert zu sehen, den ich dort ausgesprochen, ist in so fern in Erfüllung gegangen, als bezügliche Beiträge z. B. von Dr. Krause im Archiv B. 208 p. 426 und E. Romminger ebendaselbst p. 423 niedergelegt worden sind. Der Annahme des letztern, dass seine Notiz sich auf eine im Jahre 1303 zu Prenzlau in der Uckermark vorhandene wirkliche Apotheke beziehe, darf man vielleicht um so eher beipflichten, als nach einer allerdings vom Einsender nicht genauer verbürgten Notiz in der Pharm. Zeitung 1867 (No. 49 oder 50?) Magdeburg im Jahr 1383 eine Apotheke besessen hätte ind ein "Glozarium apothece" aus Cosel in Schlesien vom

Jahre 1417*) als Verkaufsgegenstände einer (dortigen?) Apotheke unter andern aufzählt: Moschus oder Bhesem, eine Salbe, Nieswurzel, Cassia, Natterkraut, Thymiama,**) also zweifellos Medicamente und Rauchwerk.

Seiner Etymologie entsprechend wurden mit dem Namen Apotheke in frühern Zeiten sehr verschiedene Locale bezeichnet. Als auffälliges Beispiel erinnere ich an meine Notiz in der Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie 1872 p. 371, wonach in der Mitte des XIV. Jahrhunderts in Messina die Fleischbank und die Färberwerkstätte Apothecae hiessen. Und ebenso ist der Ausdruck Apotheker bisweilen im Mittelalter ganz einfach zum erblichen Familiennamen ohne nothwendigen Bezug auf die Pharmacie geworden.***)

Um so willkommener sind daher Nachrichten oder wenigstens Verzeichnisse aus ältester Zeit, welche sich auf die in Apotheken wirklich vorhandenen Drogen beziehen. Die Erankfurter Liste bietet eine reiche derartige Auswahl, lässt aber immerhin die Frage unentschieden, ob sie thatsächlich den Bestand der Apotheken Frankfurts um das Jahr 1450 ausdrückt. Der um die Geschichte von Nördlingen verdiente Herr Dr. L. Müller, Bibliothekar an der Strassburger Bibliothek, hat im Archiv jener Stadt ein ähnliches, wie es scheint, aus dem Jahre 1480 stammendes Verzeichniss aufgefunden, welches der Aufschrift zufolge als wirkliches Apotheken-Inventar gelten darf, wenigstens den vollen Arzneimittelbestand vorführt, der damals dort für unentbehrlich galt. Da dieses Verzeichniss durch den auch sonst urkundlich nachweisbaren Stadtarzt, ohne Zweifel im Auftrage des Magistrates, aufgestellt wurde, so wird man wohl schliessen dürfen, dass es nur solche Drogen enthalte, welche ohne Schwierigkeit vom Apotheker beschafft werden konnten. Der

^{*)} Henschel, in Janus II (1846) 152.

^{**)} Frankfurter Liste No. 24 pag. 15 des Separat-Abdruckes.

^{***)} Vergl. meine Beiträge zur ältern Geschichte der Pharm. in Bern. Schaffhausen 1862. 9; auch Ennen und Eckertz, Quellen zur Gesch. der Stadt Cöln III (1867) 175.

practische Arzt wird sich sicherlich nicht damit begnügt haben, nur etwa einen Auszug aus den Schriften der Salernitanischen Medicin zu liefern, sondern sein Verzeichniss den Bedürfnissen und Möglichkeiten seines Wirkungskreises angepasst haben. Die Authenticität der Frankfurter Liste ist in dieser Hinsicht nicht nachzuweisen, auch ist das Nördlinger Register sogar reichhaltiger als jene. Besonders zum Zwecke eingehender Vergleichung mit der Frankfurter Liste scheint mir daher seine Veröffentlichung gerechtfertigt. Beide Schriftstücke zusammengenommen dürfen wohl den Anspruch erheben, den Bestand deutscher Apotheken kurz vor dem Anbruche des Zeitalters der grossen Entdeckungen und Erfindungen vorzuführen, die deutsche Pharmacie am Ausgange des Mittelalters in ausdrucksvoller Weise zu beleuchten.

Das Nördlinger Register ist auf 10 beiderseits beschriebenen Blättern (Breite 11, Höhe 32 Centimeter) enthalten und zeigt jene sicheren und saubern Züge, welche in Deutschland die Schrift am Ende des XV. Jahrhunderts bezeichneten, so dass nach der Meinung des Herrn Dr. Müller das Actenstück, welchem zwar die Jahreszahl fehlt, unbedingt in die angegebene Zeit fallen muss; es trägt von neuerer Hand beigefügt das Datum 1480. Einige wenige Namen sind mir trotz der klaren und deutlichen Schrift unverständlich geblieben.

Die mehr als 600 Artikel sind von dem Verfasser Dr. Mettlinger, in nachstehender Art eingetheilt und (in allerdings nicht genau zutreffender Weise) summirt worden:

| 1. | Ex a | romatibu | 8 . | | | | | | | | | 50 | |
|----|------|------------|--------|------|------|-----|-----|------|-----|------|----|----------|---|
| 2. | | eminibus | | | | | | | | | | | |
| 3. | - f | ructibus, | succi | s, g | um | mi, | ra | dici | bus | s et | c. | 118 | |
| 4. | - I | e herbis | , flor | ibu | s et | c. | | | | • | | 96 | |
| 5. | - la | pidibus, | meta | llis | , S | ale | eto | | | | | 53 | |
| 6. | Ex n | nedic. sir | npl. I | axa | tiv | is | | | | | | 46 | |
| 7. | De a | dipibus | | | | | | | | 4 | • | 24 | |
| | | | | | | | | | | | | 432 (435 |) |

| 8. | De | oleis etc | | | | | 4 | | 21 |
|-------------|----|---------------|-----|---|---|---|---|-----|-----------|
| 9. | - | conservis . | | | | + | | | 42 |
| 10. | - | opiatis . | | | | | | | 10 |
| 11. | - | syrupis . | | | ÷ | | | | 22 |
| 12 . | - | elixiriis etc | 3. | • | | | | 'n. | 31 |
| 13. | - | trochiscis e | etc | | | | | | 21 |
| 14. | - | unguentis | | | | | | | 19 |
| | | | | | | | | | 169 (166) |

Die Mehrzahl der Rohstoffe der 6 ersten Abtheilungen sind in den Erläuterungen zur Frankfurter Liste oder in den Documenten zur Geschichte der Pharmacie besprochen. Auf diese Arbeiten verweisend beziehe ich die nachstehenden genaueren Angaben auf die Seitenzahlen der in Halle, Buchhandlung des Waisenhauses, erschienenen Separatausgaben derselben. Einzelnen andern Drogen und Präparaten habe ich jedoch hier noch eigene Anmerkungen beigegeben.

Nur im Zusammenhange mit andern Forschungen wird dieses Nördlinger Register einige Bedeutung beanspruchen dürfen, und seine Stelle unter den Quellenschriften zur Geschichte der Pharmacie einnehmen. Eine freundliche Recension meiner "Documente" hat (Pharm. Zeitung 1876. 407) den Schluss gezogen, dass ich "die Geschichte der einzelnen Arzneisubstanzen als wichtigste Aufgabe einer Geschichte der Pharmacie" betrachte. Aus dem Vorworte zu meiner genannten Schrift geht hervor, dass ich dieser einseitigen Ansicht nicht huldige, wohl aber bestrebt bin, meinerseits auch dazu beizutragen, dass einmal eine solche Geschichte mit aller wünschbaren Gründlichkeit aufgebaut werden könne. Denn allerdings vermag ich eine Geschichte unseres Faches nicht zu verstehen, worin den Substanzen, mit denen sich die Pharmacie beschäftigt, eine hervorragend Stelle nicht eingeräumt wäre. Als ein kleiner Beitrag zu diesem Zwecke wird sich das Nördlinger Register dereins erweisen, welches ich hiernach folgen lasse.

Diss register begreifft stuck so notturftlich ain yede appoteck habn soll und von vermischten stuckn seind nur gesetzt die gewonlichen dero geprauch am maysten ist. also zu sammend verordnet durch ewern willigen diener Bartholomeum Mettlinger doctor in arczney.

De materialibus appoteckam concernentibus

Primo ex aromatibus

macis

Ambra muscus spica nardi spica celtica been album 0) been rubrum 1) blacte bisantia 2) zinziber zedoaria gariofali cinamomum calamus aromaticus cassia lignea cardamomum majus minus cubebe costus cortices atri semen et folia 3) crocus cyperij cuminum 4) camphora carpobalsamum 5) xilobalsamum doronicum

nux moscata lignum aloes ebur rasura ejus spodium piper nigrum piper album piper longum sandali albi rubri citrini seta tincta in Kermes 6) seta cruda 7) seta adusta 7) alkermes 8) galanga squinantum sive squinanti flores squanti sticados arabicum citrinum folium 9) folium cinamom 9) viscus quercinus 10) nux cipressi

2º ex seminibus

oximum 11) gariofilatum 12) plantaginis portulace acetose endiuie papaveris albi lactuce nigri scariole psillij melonum peonie fenugreci cucumeris cucurbite lini citrulli apij anisi amomi feniculi ameos citoniorum 18) anacardi agni casti dauci sisami 14) alkikengi 20) smazois 15) attriplicis bulbi 21) eruce 16) gitt siseleos 17) staphisagrie 18) lumbricorum semen 22) sinoni (sisonis) macedonici aquilegij 23) rute coriandri cicute bombacis 24) iusquiami albi citri semen 25) carpo 26) levistici petroselini juniperi porti 19) 48

3º ex fructibus succis gumi radicibus et quae ex animalibus non solventibus

Nux avellana ²⁷)

Nux indica

Nux magna seu communis ²⁸)

Mastix

Camphora

Mirtus

Mirra

Cortex radicis mandragore

Mummia

Liquiritia

Lacca ²⁹)

Litium

Lupinus ³⁰)

Laudanum

Opium Olibanum Thus ⁸¹)

Amigdala dulcis

- amara Aristologia longa

- rotonda

Acorus
piretrum
acatia succus
amidum
altea major 32)
- minor 33)
Affodillus
flammula 34)
aspaltum
berberis

bacce lauri

balaustia

psidie draguntea major 35)

Aaron ³⁶)
enula
epar adip ³⁷)
colon adip ³⁸)
ebulus
fistici ³⁹)
pinee

ficus cortex fraxini

fructus fraxini et est ligwa auis

<u> Seise</u>

fella animalium os de corde cervi

filix

fu 40)

fermentum 41) Terbentina tormentilla

passule enucleatae Pix greca Colophonia

Pix navalis Rasina Peonia

rubea tinctorum ypogstidos cantarides gumi edere

gumi elenij (elemi)

balsamus Radices endivie aprij fenicilli petroselini brusci sparagi graminis dauci satyrion 42) Secacul 43) filipendula cardopacia 44) archangelica pulpa sumach 45) succi exsiccandi eupatorii fumi terrae absinthii

cortex salicis serpens siccus gentiana

endivie

liquiritie

feniculi

gumi pini xilo caracte 46) dactilus diptamus castoreum caro leonis stinci 47) fructus tamarisci domesticae concule uste 48) cornu capre cornu cervi ustum non ustum cornu unicorni 49) cappares cortex radicis capparum thimiama storax liquida

storax rubea consolida major yreos squilla sperma ceti 5") boletum 51) trimboletum 52) benedicta 53) cicoree radix Tassi barbassi 54) vernix 55) risum faba pisa cicera ordeum

118

4º de herbis floribus foliis et quae comuniter debeant haberi ex aquis distillatis

endivie buglosse boraginis flores aqua (violarum rosarum nenufaris citrini foliorum tamarisci capillus veneris camedrios camepitheos 56) origanum calamentum fluviale 57) montanum⁵⁸) et nepita 59) menta balsamita cuscute

celidonie
camomille flores
centaurea
fragarum herba
eupatorii
epatice
fumi terre
cheiri
flores salicis
folia salicis
oculos populi
savina
genestae
maiorane
saxifraga
arthemisia
absinthium

aqua ypericon pilosella 60) sulphurata ruta scolopendria salvia lavendula rosmarinus raffani aqua Meu levisticum betonica herba staphylesis 61) feniculi aqua eufragia papaveris rubri 62) solacri maurelle aqua 63) saturegia 64) marrubij acetose malva bismalva et flos ejus branca ursina folia lauri mellilotum lactuca ysopus edera arborea edera terrestris serpillum

mellissa

aqua scabiosa liliorum alborum citr. flores liliorum alborum pentafilon 65) paritaria juniperus virga pastoris 66) arno glosse aqua 67) bursa pastoris millefolium virgula caballina 68) verbena violaria. abrotanum flores sambuci agrimonia gario filata cicoree flores cauda equina 69) senatio 70) politricum plantae seu pes leonis 71) gramen 72) tassus barbassus 73) consolida media brunella sanicla folia quercus cappis agrestis 74) yva 75) lambrusca 75) alcanna

5º de lapidibus metallis sale et eis quae proveniunt ex metallis usui medicine necessariis non laxatis

minium aurum arsenicum sublimatum argentum granatis auripigmentum citrinum gagates 76) rubrum alumen roczi 82) jacinctus zuccarium 83) smaragdus jamenum (armenum?) saphirus ustum rubinus baurach 84) magnetes emathites gal lapis lincis sal alcali 85) - judaicus - indi est et ex laxatis 86) - armeniacum 87) margarite perforate - yemen est et ex laxataintegre sardonius lapis vis 88) borax 77) litargirum auri corallus albus argenti rubrus cernsa bolus armenus plumbum ustum terra sigillata calx sulphur vivum sanguis draconis anthimonium mortuum 89) lapis calamiaris argentum vivum pamfilix 78) vitriolum album et est calcit 90) tutia 79) rubrum atrament tartarum 80) marchasita auri urifur 81) argenti 91) **5**3

6º ex medicinis simplicibus laxativis plus famosis

aloes succotrinum

- epaticum
- caballinum

cassie fistula Reubarbarum Jujubae

| sebesten | armoniacum | | | | | | |
|----------------------------|--------------------|--|--|--|--|--|--|
| pruna | oppopo (opopanax) | | | | | | |
| tamarindi | galbanum | | | | | | |
| mirabolarum citri | bdellium | | | | | | |
| - indi | serapinum | | | | | | |
| - emblici | panis porcinus 94) | | | | | | |
| - Kebuli | brionia | | | | | | |
| - bellirici | asarum | | | | | | |
| manna | euforbium | | | | | | |
| agaricus | esula major | | | | | | |
| polypodium | - minor | | | | | | |
| sene | elleborus albus | | | | | | |
| turbith | - niger | | | | | | |
| thimus | mesereon folia | | | | | | |
| epithimum | semen mesereon 95 | | | | | | |
| hermodactili | sarco colla | | | | | | |
| scamonea | lapis lazuli | | | | | | |
| dyagridium ⁹²) | - armenicus | | | | | | |
| pulpa coloquintide 93) | tapsia 96) | | | | | | |
| asa fetida | peucedanum | | | | | | |
| | 46 | | | | | | |
| | | | | | | | |

7º de adipibus medullis auxugiis comuni usui necessariis

galline leporis capponis vulpis vituli lupi taxi cruris boum cervi ursi zyboli piscis anseris vulturis canis gatti silvestris gruis - domestice due natis serpentis turnicis cera alba - citrina rci

Summa ain lützler stuck 432

8º de oleis communi usui appotece mag s necessariis simplicibus et compositis

oleum rosarum 97)
violarum
camomillinum
anetinum
de liliis albis
de citonijs
nenufaris citrini
amigdalarum dulcium
- amararum

rute absinthii mente
petroleum
laurinum
olium de cherua cheyri
de euforbio
nardinum
de castorio
masticinum
de scorpionibus
yrinum 98)

stomaticon frigidum

21

9º de conservis elixirijs in liquida ac solida delectabilibus ac lohot 99)

boraginis

buglosse

nenufaria

elixirium de gemmis dyamustum dulce dyagalanga aromaticum rosarum descript. Gabriel dyambra dyaciminum dvacalamentum dyatercompipereon dyamargariton dyacameron dyanthos dyasiliris artho con elixirium liberantis dvaros abbatis elixirium ducis dyadragant. frigidum dyacurcuma dvalacca stomaticon calmidum

trisandali manus Christi perlatum simplex sandalatum mixtura nis elixirum regum regale album dyayris dyasatirion dyapnis simplex et zuccaratum zinziber coctum dyacitoniton cum speciebus et absque eis conditum de atro conserva rosarum violarum

cicoree lavendule calamus conditus zingiber conditum

lohot de primo

- sanum et expertum
- de squilla

42

10º de opiatis

filonium propter descriptionem | requies Mesues aurea alexandrina athanasia dyasulfur rubea trocisca

dyacastoreum licivia contra tenesmos tyriaca metridatum

10

11º de syrupis

syrupus rosarum violarum de acetositate citri Magma granatorum

- berberis
- citoniorum syrupus de papavere
 - endivia
 - bisantijs

acetosus compositus de radicibus mel rosarum syrupus de menta

syrupus de absinthia de liquiritia de prassio syrupus de fumo terre

- sticados
- miraculosus (?) oximel squilliticus oxizacchara oximel simplex

violarum

12º de elexiriis laxatis pillulis trocissis pulveribus communiori usui magis necessariis

trifera saracenica descriptione Mesue era pigre Galeni

- logaeron
- archigenis
- luff unde? fiunt pillule quida et solida de yera luff

reubarbata Elixirum Indum dyaf 100) in solida et liquida Elixirum hamech Dyacatholicon

Elixirum succi rosarum in li-

benedicta laxativa

pillule alephanginae 101) aromatice

agregative

pillule de yera acuate

- de reumbo (rhabarbaro)
- hali Indi 102)
- fetide majores
- de agarico
- arthritice

de hermodactilis

de oppoponace 103) pillule cochie

- auree
- stomatice
- optomere

Trocisci alhandal 104)

- de agarico

Pillule lucis

Elixirum ellestoff 105)

Pulvis dyasene

31

13º de trocissis pulveribus et epithematibus

Gallia muscata Mesue Alipta muscata Nicolay ¹⁰⁶) Confectio ramich

- Trocisci de reubaro - de spodio
 - de berberis
 - - terra sigillata
 - Karabe 107)
 - alkikengi
 - proprii contra calculum
 - dyarodii Nicolay 108)

Trocisci dyari 109)

- de tyro

Pulvis rubrus contra calculum

- contra venenum
 - stie 110)
- ad vulnera (?)

Species pro epithemate capitis

- pro epithemate cordis

Trocisci ydiocri
- crocomagmatis

21

14º De unguentis emplastris et ceratibus

ceratum ysopi philagij oxicroceum ceratum stomachale

- de sandal emplastrum de melliloto Dyachuilon parvum
 - medium
 - magnum cum gummis

unguentum arogon

- marciaton 111)
- agrippa
- dyaltee
- basilicon majus et minus
- album Rasis 112)
- populeon

unguentum apostolorum unguentum ad pediculos
- de litargyro nutrito - contra scabiem

19

Summa vermüschter stuck 169

Item farina zuckari | Item zuccarum Tabarset zuccarum candie 113) | zuccarum penidiarum

Et confectiones ut solent fieri de aniso coriandro amigdalis cinamo.

Erläuterungen zu den in vorstehendem Register genannten Drogen.

- 0) Wurzel der Silene inflata Sm.
- 1) - Statice Limonium L.
- Vergl. meine Documente zur Geschichte der Pharm. Halle 1876. pag. 55.
- 3) unsicher.
- 4) Siehe Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. London 1874. pag. 295.
- 5) Die kleinen Steinfrüchtchen des Meccabalsambaumes Balsamodendron gileadense Kunth (Amyris L.)
- 6) Mit Alkermes gefärbte Seide.
- 7) Docum. pag. 41.
- Die befruchteten Weibehen von Coccus Ilicis Fabr., der auf Quercus coccifera L. lebenden Eichenschildlaus.
- Wahrscheinlich Folium Malabathri, Blatt einer Zimmtart.
- 10) Mistel, Viscum album.
- 11) Ocimum basilicum.
- 12) zweifelhaft.
- 13) Quittensamen; in der Frankfurter Liste fehlend.
- Sesamsamen; Pharmacogr. 425 und Jahresbericht der Pharmacie 1866 p. 63.
- 15) Ohne Zweisel statt: sinapeos.
- 16) Weisser Senf oder Samen der Eruca sativa L.
- Früchte südeuropäischer Umbelliferen aus dem Genus Seseli.

- 18) Pharmacogr. p. 5.
- Vermuthlich portulacae zu lesen.
- 20) Samen des Physalis Alkekengi L.
- 21) Samen von Colchicum autumnale L.
- 22) Wurmsamen, Flores Cinae.
- 23) Aquilegia vulgaris L.
- 24) Baumwollsamen.
- 25) Samen der Citrone oder Limone.
- 26) Semen carpo, vermuthlich Semen carpini, von Evonymus europaeus.
- 27) Mandel oder Haselnuss.
- 28) Cocosnuss; vergl. Doc. 18.
- Schellackfarbstoff, Körnerlack.
- 30) Lupinen.
- Weihrauch oder Fichtenharz.
- 32) Eibisch.
- 33) Malve.
- 34) Clematis Vitalba.
- 35) Arum Dracunculus.
- 36) Arum maculatum.
- 37) Zweifelhaft.
- 38) Fett der Tauben?
- 39) Radix Levistici?
- 40) Valeriana Phu.
- 41) Hefe?
- Knollen von Orchideen;
 Documente p. 33.
- 43) Zweifelhaft.

- Wurzeln der Carlina acaulis L.
- 45) Vielleicht von Rhus coriaria? vergl. Doc. 28.
- 46) Johannisbrot, Siliqua dulcis.
- Die ägyptische Eidechse Stincus marinus L.
- 48) Gebrannte Muscheln.
- 49) Entweder der Zahn des Narwales, Ceratodon monoceros (Einhorn), das Rhinoceros-Horn oder aber vielleicht nur Elfenbein.
- 50) Walrath.
- 51) Boletus cervinus?
- 52) Unbekannt.
- 53) Cnicus benedictus?
- 54) Taxus baccata?
- 55) Sandaraca, nach Frankfurter Liste pg. 17 No. 40, oder aber der in ältern Apothekentaxen häufig genannte Danziger Firniss? Vergl. Documente p. 32.
- 56) Ajuga Chamaepitys.
- 57) Mentha aquatica.
- Calamintha officinalis Mönch.
- 59) Nepeta Cataria.
- 60) Hieracium Pilosella.
- zweifelhaft.
- 62) Papaver Rhoeas,
- 63) Solanum nigrum.
- 64) Satureja hortensis.
- 65) Potentilla anserina.
- Asclepias Vincetoxi cum.

- 67) Plantago major.
- 68) Equisetum? Hippuris?
- 69) zweifelhaft.
- 70) Senecio vulgaris?
- 71) Alchemilla vulgaris.
- 72) Triticum repens.
- 73) Taxus baccata?
- 74) Capraginis Galega officinalis?

- 75) zweifelhaft.
- 76) Agat.
- Natürliche Soda, Borax oder Salpeter.
- 78) Zinkweiss.
- Galmei (Zinkcarbonat und Silicat).
- Weinstein; damals gewöhnlich als Neutrum geschrieben.
- 81) Usifur nannte Geber im VIII. Jahrhundert den künstlich dargestellten Zinnober; merkwürdigerweise ist das Wort nicht arabisch.
- 82) Alaun von Rocca, jetzt Urfa oder Edessa, im nördlichen Mesopotamien; im Mittelalter kam der grösste Theil des Alauns von dort.
- 83) Gemenge von Alaun und Zucker.
- 84) Vermuthlich Borax, doch wurden im frühern Mittelalter auch wohl Soda und Salpeter unter diesem Namen verstanden.
- 85) Pottasche.
- 86) Zucker; vergl. Documente No. 99 pag. 79.
- 87) Salmiak, welcher damals in der That aus Armenien bezogen wurde.
- 88) Steinsalz.
- 89) Unreiner Schwefel, im Gegensatze zu dem gereinigten "Sulfur vivum."
- 90) Der Ausdruck Calcit, den ich nicht zu erklären weiss, ist erhalten in der Bezeichnung Galizenstein, Galizel, wie das rohe Zinkvitriol in manchen Gegenden heute noch heisst.
- 91) Bleiglätte.
- 92) Eine Sorte Scammonium.
- 93) Das rohe markige Fruchtmus der Coloquinthe, also wohl ohne Samen.
- 94) Cyclamen europaeum.
- 95) Daphne Mezereum.

- 96) Documente p. 27. Thapsia Silphium Viviani und Th. garganica L. sind eine und dieselbe Pflanze, an welche sich ein bedeutendes historisches, sogar kunstgeschichtliches Interesse knüpft, während die in neuester Zeit wieder zu medicinischer Anwendung herbeigezogene Wurzel in pharmacognostischer Hinsicht nur ganz mangelhaft untersucht ist. In Beziehung sind dem Silphium eigene ersterer Schriften gewidmet worden, z. B. Oersted (A. S.) Remarques pour servir à l'interprétation de la plante célèbre mais aujourd' hui disparue, connue dans l'antiquité sous le nom de Silphium. Copenhague 1869. - Ferner zu vergleichen: Birch, History of ancient pottery 1873; Schroff in Buchner's Repertorium für Pharm. XI (1862) 145; Pastoret, Mém. de l'acad, des inscript. et belles lettres VII (1824) 156; Journal de Pharm. X (1870) 329 und XXV (1877) 23; Geiger's Handb. d. Pharm., Bot. Theil von Nees von Esenbeck und Dierbach II (1840) 1345; endlich ist diese viel verkannte nordafricanische Dolde, welche freilich leicht mit nahe stehenden Umbelliferen zu verwechseln ist, sehr kenntlich, wenn auch nicht schön abgebildet in Botanical Magazine 1877 Plate 6293.
- 97) Nicht das ätherische Oel, sondern ein durch Digestion von fettem Oele mit Rosen erhaltenes Präparat.
 Documente p. 36. No. 25.
- 98) Ein ebenso mit Iriswurzel dargestelltes Oel.
- 99) Es kann keinen Zweck haben, hier diese gemischten Arzneien zu erläutern, deren Zusammensetzung im einzelnen in den betreffenden Dispensatorien jener Zeit nachzulesen ist.
- 100) undeutlich.
- 101) Vergl. Frankfurter Liste p. 48.
- 102) Hal indus vermuthlich was Sal indum, vergl. oben No. 86.
- 103) Frankfurter Liste p. 16 No. 34.
- 104) Handal der arabische Name der Coloquinthe.

- 105) unklar.
- 106) Die bei diesem und dem vorigen Präparate genannten Mediciner Mesue und Nicolaus Praepositus weisen auf die arabische Medicin des VII. bis IX. Jahrhunderts und die zum Theil daraus hervorgegangene Schule von Salerno zurück, welcher letztern Nicolaus zu Anfang des XII. Jahrhunderts angehörte. In der Alphita, jenem merkwürdigen Medicamentenverzeichnisse der Salernitaner Schule, herausgegeben von Salvatore de Renzi, Collectio Salernitana III (Napoli 1854) ist das hier in Frage stehende Präparat erläutert: "Alipta est quaedam confectio, quae quia muscum recipit, dicitur alipta muscata."
- 107) Karabe, arabischer Name des Bernsteins.
- 108) Diarhodion, mit Rosen bereitete Zeltchen, wieder nach Vorschrift des Salernitaners Nicolaus.
- 109) Diari auf Radix Ari bezüglich.
- 110) zweifelhaft.
- 111) mir unbekannt; "Unganton Marciatori" auch in dem von mir (vergl. Documente p. 10) veröffentlichten Inventar einer Apotheke in Dijon vom Jahre 1439.
- 112) Rasis, der arabische Arzt El-Râzi aus Raj in der persischen Provinz Chorassan, im zweiten oder dritten Jahrzehnt des X. Jahrhunderts zu Bagdad gestorben.
- 113) Ueber die hier genannten Zuckerarten, Cand, Tabarzet und Penidiarum vergl. Documente p. 32. — Es ist nicht ohne Interesse zu beachten, dass zwar Zucker oben unter No. 86 (und 102) aufgeführt ist, unter dem Namen Zucker jedoch hier erst anhangsweise vorkommt und dass er in der Frankfurter Liste ganz fehlte.

Ueber Rheum palmatum L. in botanischer und pharmacologischer Beziehung.

Von Hermann Werner, Apotheker in Breslau. *)

Von welcher Pflanze, und aus welcher Gegend die officinelle Rhabarberwurzel stamme, darüber liegen schon seit Jahrhunderten eine Menge Arbeiten vor, die sich in ihren Angaben theils ergänzen, theils widersprechen. In dem letzten Decennium ist zur Lösung dieser Frage viel geschehen, und die beiden Reisenden Dabry und Przewalski haben durch die Resultate sowohl ihrer Forschungen, als auch ihrer Sammlungen, welche letztere theilweise leider in sehr traurigem Zustande nach Europa gekommen, die Ansichten über diesen Punkt so weit geklärt, dass wir jetzt gehalten sind, das früher schon wiederholt als eine der Stammpflanzen genannte, und immer wieder aufgegebene Rheum palmatum L. als solche anzusehen, und das Vaterland der zu uns sowohl unter dem Namen russische wie chinesische Rhabarber gelangenden Droge an dem oberen Hoang-ho in den, den See Koko-nur umgebenden Alpenländern des westlichen Chinas zu suchen, In wie weit nun Rheum palmatum und das Ländergebiet um den Koko-nur berechtigt sind, als Stammpflanze resp. Vaterland des Rhabarbers zu gelten, will ich, ohne den Leser mit Anführung sämmtlicher älteren Arbeiten über diesen Gegenstand zu belästigen, gestützt auf die Mittheilungen der jüngsten Zeiten darzuthun versuchen.

Rheum palmatum hat uns unter den deutschen Forschern wohl Nees v. Esenbeck als einer der ersten vorgeführt. In seiner "Sammlung officineller Pflanzen", Düsseldorf 1828, sagt er, dass sie in den der chinesischen Tartarei westlich gelegenen Alpenländern, um den See Koko-nur einheimisch ist, und giebt folgende Diagnose: "Die Wurzel ist aussen schwarzbraun etc. Die Wurzelblätter stehen ausgebreitet, oder in

^{*)} Nach einem von demselben am 19. April 1877 in der botanischen Section der "schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur" gebaltenen Vortrag.

schiefer Richtung aufsteigend, auf ungefähr anderthalb Fuss langen, glatten, stielrunden, und nur an der Basis auf der oberen Seite etwas flachen, mehr oder minder rothgefleckten Blattstielen; das Blatt selbst ist fast so lang wie breit, herzförmig, und in drei Hauptlappen und zwei Nebenlappen getheilt; diese Lappen sind breit, spitz, und in mehrere grosse, spitze und ungleiche Zähne gespalten; die obere Seite ist dunkelgrün, die untere graugrün, mit stark hervortretenden runden Rippen. Beide sind mit einem sehr kurzen, und etwas rauhen Haarüberzug bekleidet".

Weiter sagt Nees: "Die meisten Autoren der Pharmacologie stimmen gegenwärtig darüber überein, dass die echte Rhabarberwurzel von diesem Rheum palmatum abstamme, und die vergleichenden Untersuchungen Guibourts scheinen die Sache zu bestätigen".

Dem Umstande, dass Rheum palmatum damals für die Stammpflanze der officinellen Droge gehalten wurde, scheint es zuzuschreiben sein, dass Nees davon eine so specielle Abbildung, 1) die ganze Pflanze, 2) einen Ast der Blüthenrispe, und 3) die Wurzel nebst Querschnitt gegeben hat. Seit dieser Zeit ist diese Pflanze nicht nur in allen botanischen, sondern vielfach auch in Privatgärten zu finden. Ihre geschichtliche Beziehung zur Rhabarberwurzel hat Professor Hallier in seinen historischen Notizen hierüber des breiteren dargelegt.

— Archiv der Pharmacie 1864. —

Ueber den Standort haben wir die ältesten Nachrichten höchst wahrscheinlich von dem berühmten Reisenden, dem Venetianer Marco Polo. Dieser hat angegeben, dass die echte Rhabarberwurzel auf den tangutischen Bergen, westlich von China um die Stadt Singui wachse. Jedenfalls darf wohl der vor 600 Jahren Singui genannte Ort mit dem heutigen Sining, auf welches ganz genau die beschriebene Lage passt, und elches, wie später ersichtlich werden wird, auch heute noch ine bedeutende Rolle im Rhabarberhandel zu spielen berufen it, für identisch gehalten werden.

Marco Polo's Angabe wird bekräftigt und unterstützt urch die Nachrichten eines unter dem Namen Pun-tsau, auch

77.0

Pun-tsao bekannten chinesischen Kräuterbuchs, dessen Ursprung nach der Uebersetzung des in Hankow stationirt gewesenen Missionair John bis ins achte oder neunte Jahrhundert der christlichen Zeitrechnung hinaufreicht. Nach diesem liefern die Provinzen des nordwestlichen Chinas, und dessen westliche Nachbarländer gute Rhabarber.

Aus weiteren Uebersetzungen chinesischer Werke durch Missionair John, welche durch Lockhard an Farre gelangt, und von diesem im Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. VII mitgetheilt worden, geht ferner hervor, dass die Rhabarber liefernden Provinzen des chinesischen Reiches: Schen-si, Szy-tschuan — jüngst von unserem breslauer Landsmann Freiherr v. Richthoffen bereist, — Gansu*) und das Ländergebiet um den Koko-nur sind. Berücksichtigen wir nun, dass das heutige Sining nur etwa 15 geographische Meilen östlich vom See Koko-nur liegt, und dieser von den tangutischen Bergen eingeschlossen wird, berücksichtigen wir ferner, dass nach den Mittheilungen von Marco Polo die Rhabarberpflanze auf den tangutischen Bergen um die Stadt "Singui" wächst, so kann gewiss mit Bestimmtheit behauptet werden, dass das alte Singui und das heutige Sining ein und derselbe Ort ist.

Aus denselben Nachrichten geht ferner hervor, dass die in der Provinz Gansu gewonnene für die beste gehalten wird, weil von dieser gesagt ist, dass sie über das asiatische Russland ausgeführt wird. Farre glaubt desshalb, und gewiss nicht mit Unrecht, dass dies die Rhabarber ist, welche nach Moskau gelangt, und den Namen: Moskowitische oder Kronen-Rhabarber erhalten. Eine Stammpflanze dieser Wurzel ist nicht genannt. Die aus der Provinz Schen-ssi, und dem südlich davon gelegenen Szy-tschuan kommende, nennt Farre chinesische Rhabarber, und giebt an, dass sie von Rheum palmatum stamme, weil nach den oben angeführten Uebersetzungen aus dem Chinesischen die Wurzel mit einer schwarzen

^{*)} Kansu, Gansul, Konsu, Gansu sind Schreibweisen des Namens ein und derselben Provinz; ich wähle die von Przewalski angegebene: Gansu.

Rinde bekleidet ist, und die Pflanze grosse, dem Ricinus communis ähnlich gestaltete Blätter habe. Nach dem Schälen soll die Wurzel im Schatten, vielleicht auch unterstützt durch künstliche Wärme getrocknet werden, weil sie in der Sonne schwammig werde und leicht verderbe.

Alle diese Nachrichten chinesischen Ursprungs werden durch die 1735 veröffentlichten Angaben von Du Halde bestätigt.

Für die Vermuthung, dass Rheum palmatum die wirkliche Stammpflanze des Rhabarbers ist, spricht ausserdem Boerhave. Dieser bekam 1750 von einem tartarischen Kaufmann angeblich echten Saamen, von welchem aber ausser Rheum palmatum noch Rheum undulatum aufging. Beide wurden vielfach gepflanzt, aber damals leider ohne günstigen Erfolg.

Guibourt, bereits oben erwähnt, spricht mit grosser Ueberzeugung die Ansicht aus, dass der anatomische Bau der Wurzel von Rheum palmatum, welcher neben Rheum undulatum, compactum und rhaponticum im Jardin des plantes gezogen wurde, die meiste Aehnlichkeit mit der chinesischen Rhabarber zeige, und bedeutend verschieden sei von den drei anderen Arten.

Apotheker v. Schröders, russischer Staatsrath, hält ebenfalls Rheum palmatum für die richtige Stammpflanze. Dieselbe Ansicht finden wir vertreten in den oben bereits erwähnten Arbeiten von Hallier, und in einer Notiz von Radius in der leipziger Apothekerzeitung von 1869 No. 6, in welcher gesagt wird, dass die die Radix coronalis gebende Wurzel in den Ländern des oberen Hoangho, südlich von der Mongolei, und an der Nordgrenze von Tibet gesammelt wird. Die Provinzen: Gansu, Schen-ssi, Szy-tschuan werden namentlich angeführt. Ueber die Art und Weise des Sammelns heisst es hier: Die Wurzel wird im April und November ausgegraben, von der schwarzen Rinde befreit, der Quere oder Länge nach durchschnitten, mit einem Loch versehen, und im Schatten, je nach den verschiedenen Provinzen, mit, auch ohne künstliche Wärme getrocknet.

Apotheker Calau, Vorsteher der Rhabarberbracke zu Kiachta während der Zeit, als der Rhabarberhandel noch russisches Monopol war, hat sich während seiner amtlichen Thätigkeit grosse Mühe mit dem Erforschen sowohl der Stammpflanze, als des Vaterlandes der Rhabarber gegeben. Leider basirten seine Mittheilungen nur auf Nachrichten, welche ihm chinesische und bucharische Kaufleute brachten. Und da. wie bekannt, diese absichtlich das Richtige verschweigen, um den Rhabarberhandel sich nicht entziehen zu lassen, konnte uns Calau nicht vollkommenen Aufschluss geben. Als Vaterland giebt er wohl richtig das Ländergebiet zwischen dem 350 und 40° n. Br. an, und nennt namentlich die chinesische Tartarei und die Provinz Gansu, lässt sich jedoch über die Species nicht näher aus, giebt aber von den bisherigen Mittheilungen abweichend an, dass die Wurzel während der Sommerszeit gesammelt und an der Sonne getrocknet werde. Die getrocknete Masse wird dann in aus Pferdehaaren gearbeitete Säcke bis 200 Pfund schwer gepackt und nach dem bereits oben bekannt gewordenen Sining gebracht, von wo aus sie weiter theils über Kiachta, theils über Peking, Makao oder Canton ausgeführt wird.

Angaben, dass die frische Wurzel nach dem Schälen nicht in der Sonne, sondern im Schatten getrocknet werden soll, finden wir ausserdem noch in der von Michael Bernhard Valentinus 1723 unter dem Namen Aurifodina medica herausgegebenen Schrift, und in den Arbeiten von Royle, Martius u. A.

Eine fernere übereinstimmende Nachricht über den Standort der echten Rhabarber finden wir in einem vor etwa 10 Jahren ausgegebenen Waarenbericht aus dem ebenfalls schon bekannt gewordenen Hankow, welcher in dem Pharmac. Journ. and Transact 3. Ser. IV. nachzusehen. Hier werden, ohne eine Rheum-Species näher zu bezeichnen, Gansu, Schen-ssi und Szy-tschuan als Vaterland der chinesischen Rhabarber genannt. Wenn hier nur von einer chinesischen Rhabarber gesprochen wird, glaube ich die früheren Angaben, dass die russische Rhabarber aus Gansu komme, nicht für

unrichtig halten zu sollen, da in Betracht gezogen werden muss, dass der aus Hankow stammende Waarenbericht in das verflossene Decennium, also in eine Zeit fällt, in welcher nach dem jedenfalls glaubwürdigen Handelsbericht des Herrn Gehe in Dresden vom April 1870 die russische oder moskowitische Rhabarber ganz und gar aus dem Handel verschwunden war. Es hat also in dieser Zeit dieselbe Rhabarber, welche früher über Russland den Landweg zu uns gemacht, den Weg durch China, und von da übers Meer zu uns genommen. In diesen aus Hankow stammenden Mittheilungen wird vorzugsweise die aus Gansu und Schen-ssi gerühmt, woselbst die Pflanze in gebirgigen Districten wächst. Die Wurzeln werden nach dem Schälen zusammengebunden, an Pfählen aufgehängt, mit Matten bedeckt und im Schatten getrocknet. Die aus Szy-tschuan stammende wird weniger gerühmt, weil nach Angaben eines Chinesen das Klima dieser Provinz für die Rhabarberpflanze zu feucht und zu warm, und die gesammelte Wurzel selbst, an der Sonne getrocknet werden soll.

Angaben jüngeren Datums bringt Eugène Collin in Paris aus dem Jahre 1871. Dieser berichtet, dass es dem apostolischen Vicar Cauveau in Tibet geglückt ist, sich echte Rhabarberwurzel zu verschaffen, leider aber, als er im Begriff war sie einzupacken und an die Direction des Jardin d'acclimatation nach Paris zu senden, brach in diesen Gegenden Revolution aus, welche dieser höchst interessanten Sendung den Untergang brachte. Jedoch ist es nach weiteren Angaben Collins ausser Cauveau noch Dabry gelungen, von Tibet aus die tangutischen Berge überschreitend in der Provinz Gansu bis an den 40.0 n. Br. zu gelangen, und dort Rhabarber zu sammeln, die er nach Paris schickte. Dabry lässt uns darüber im Unklaren, ob er selbst gesammelt oder die Pflanzen durch einen Chinesen erhalten hat.

Baillon, welcher über diese Sendung in der französischen neiété pour l'avencement des sciences zu Bordeaux berichtet, stzt desshalb Zweifel in die Echtheit der Dabry'schen Senung, und meint, der Chinese könnte ihm absichtlich falsche lanzen gebracht, und die Wahrheit verschwiegen haben.

Aus diesem Grunde wird bedauert, dass die Cauveau'sche Sendung verloren gegangen, um so mehr, als die Dabry'sche leider fast verfault in Paris ankam. Doch ist es einem Gärtner, Namens Neumann, welchem die Sendung von Soubeiran übergeben worden, geglückt, einige gesunde Augen aus der Wurzel heraus zu schälen, und das eine im Thal von Montmorency in dem Garten eines Herrn Giraudeau, das andere im Garten der medicinischen Facultät zu Paris zum Blühen zu bringen. Leider ist es mir zur Zeit nicht geglückt, die Originalarbeit Baillon's zu Gesicht zu bekommen, was ich um so mehr bedauere, als die darüber zu Gebote stehende Notiz im Archiv der Pharmacie von 1873, III. Reihe, 2. Band pag. 154 u. f. die Gedanken und Meinungen des französischen Forschers keinenfalls richtig wieder giebt. Es heisst dort: "Die Rhabarberpflanze wächst in Wüsten, die gewöhnlich als weite Sandplateaus sich ausbreiten; diese aber sind in der That unnahbare Citadellen, gebildet aus übereinander geschichteten Etagen perpendiculärer Felsen, deren steile Wände wohl selten, und dann mit Schwierigkeiten von Europäern erstiegen werden. Am Ende des Jahres verschaffte er (Dabry) sich aus jenen Gegenden eine Anzahl Stöcke (stalks) der echten officinellen Rhabarber. Wie er sich diese Pflanze verschafft hat, wird nicht gesagt . . . etc. etc. "

Dies kann Baillon unmöglich haben sagen wollen, denn bekanntlich verlangt Rheum sogar sehr guten Boden, und würde jedenfalls in so grossen Mengen, und zu entsprechend billigen Preisen nicht in den Handel kommen, wäre es nur auf unzugänglichen steilen Felsen zu finden.

Die Uebersetzung der Beschreibung der Pflanze, welche Baillon Rheum officinale nennt, hat auch ganz eigenthümlich klingende Stellen. Es heisst:

"Ein dicker, verzweigter Stamm, die Blätter 1,5 Meter lang — höchst wahrscheinlich mit dem Blattstiel —, eingeschnitten, doppelt fünflappig, an der Basis ganz herzförmig, oben glatt, bleich grün, unten mit feinem weissen Flaum bedeckt, welcher die grüne Farbe nicht merklich ändert. In dem Blüthenstande sind die Bracteen oft über zwei Meter (?)

lang, verzweigt, beblättert (?), nackt an der Spitze. Sie werden überragt durch zahlreiche Afterdolden von weissen Blüthen, bemerklich durch die Tiefe ihrer concaven Receptacula, und die grüne Farbe ihrer Scheibe."

Diese Diagnose, die gerade zu Unmögliches enthält, kann mit dem Original nicht übereinstimmen; so giebt sie kein exacter Forscher. Ein Rheum, dessen zahlreiche Afterdolden zwei Meter lange Bracteen überragen, was wäre dies für eine colossale Pflanze!

Hoffentlich gelingt es binnen Kurzem den wahren Sachverhalt aus der Originalarbeit kennen zu lernen.

Die Pflanze blüht ausserordentlich dankbar und erleichtert dadurch sehr die Verbreitung. Sie kam von Paris in den botanischen Garten von Kew unweit London, und in den Garten des Apotheker Dr. Hanbury in London. Flückiger theilt in No. 32 der botanischen Zeitung von 1873 folgende Diagnose mit, nach Blättern, die er in England gesehen, und giebt uns dadurch einigermaassen Ersatz für die unverlassbaren Nachrichten über Baillon's Arbeit. Er sagt: "Unter ihren Charakteren ist die Form der, wie die ganze Pflanze, sehr gross werdenden Blätter besonders hervorzuheben. Sie sind kurz fünflappig, mit ungleich eingeschnittenem Rande der Lappen; der Endlappen nicht länger, als die seitlichen, die Unterfläche weisslich feinhaarig; der Blattstiel aus etwas abgeflachter Basis fast cylindrisch, oben nicht gefurcht."

Verständlicher sind die Mittheilungen, welche über die Wurzel, resp. über die Droge gemacht werden. Von der Wurzel giebt Baillon an, dass sie geringe Dimensionen hat, leicht verdirbt, wenig nach Europa kommt, und den Ausschuss der Rhabarber bildet. Eine gute Droge, sagt er weiter, giebt die voller entwickelte Wurzel (Wurzelbasis) mit einem schmalen Theil des Stammes. Hier begegnen wir, so weit mir bekannt, das erste Mal der wichtigen Mittheilung, dass nicht eigentlich die Wurzel, sondern der Wurzelstock die vorzügliche Droge liefert. Die sogenannte schwarze Rinde der Rhabarber erklärt Baillon für "eine Masse von Tuten und Blätterbasen, welche dicht an der Stammesfläche anliegen."

Selbstverständlich können diese Blätterbasen nur an der mitgetrockneten Basis des unterirdischen Stammes, des Wurzelstocks, sitzen; eine Ansicht, welche frühere Autoren dadurch sehon angedeutet zu haben scheinen, wenn sie von Narben an der Rhabarberwurzel sprechen. Diese Narben verdanken ihr Vorhandensein entweder den Tuten und Blätterbasen oder den Knospen des Wurzelstocks.

In dieser Mittheilung finden wir auch einen Grund für die Unbrauchbarkeit der bei uns gezogenen Droge. Es wurde stets nur auf die Wurzel Rücksicht genommen, und diese als unbrauchbar bei Seite gelegt, weil sie einen ganz anderen anatomischen Bau zeigte, als die chinesische. Wie richtig dieser Ausspruch Baillon's ist, lehrt uns eine Arbeit von Schmitz, deren Resultat er in der Sitzung der naturforschenden Gesellschaft zu Halle a/S. am 12. December 1874 bekannt gegeben hat. Schmitz kam zu der Ueberzeugung, dass alle unsere aus dem fernen Osten bezogene Radix Rhei zum weit aus grössten Theil aus dem Wurzelstock bestehe. oberste Theil der Wurzel, der unmittelbar an den Wurzelstock angrenzt, finde sich zuweilen an einzelnen Stücken der officinellen Droge erhalten, und fand, dass der Wurzelstock von Rheum officinale Baillon, welchen er aus dem Garten Hanbury's erhalten, und im frischen Zustande studirte, in seinem anatomischen Bau das gleiche Bild mit der echten Rhabarber zeige. Geringe Verschiedenheiten werden dadurch bedingt, dass vom Wurzelstock bald nur die Rinde, bald dieser so weit abgeschält ist, dass auch der Holzring mit fortgeschnitten ist. Gleich Guibourt giebt auch Schmitz an, dass der Bau des Wurzelstocks der übrigen ihm zu Gebote gestanden habenden Rheum-Arten weit verschieden ist von obigem; am meisten nahe steht Rheum Emodi.

Professor Langethal spricht im Archiv der Pharmacie von 1874 ebenfalls dem Rheum palmatum als Stammpflanze, und dem nördlich von Tibet, zwischen dem 35° und 40° n. Br. gelegenen Ländergebiet als Vaterland der echten Rhabarber das Wort, und geht zum Beweise seiner Behauptung auch bis Hermann Boerhave zurück. Ferner meint Langethal: dass die russische und chinesische Rhabarber gleichen Ursprungs sei. Widersprechen dieser Meinung auch die in allen pharmacologischen Werken angegebenen Diagnosen beider Rhabarber-Arten, so ist sie doch wohl nicht sogleich bei Seite zu legen. Sie ist schon angedeutet durch eine Mittheilung von Hallier - botanische Zeitung von 1866. nach welcher Vernimb aus Hamburg, längere Zeit Zollbeamter in einer kleinen Handelsstadt am Yang-tse-kiang, angiebt, dass die in China - dem eigentlichen China - wachsende Rhabarber nie zur Ausfuhr gelangt, sondern dass sämmtliche nach Europa verschiffte Waare mittelst Karavanen aus "dem Tibet" - richtiger: aus dem Ländergebiet nördlich von Tibet - nach den grossen Exportplätzen gebracht werde. Langethals Annahme gewinnt noch an Boden durch die Mittheilung, die ein Chinese aus Tintsin machte, welcher Hübbe in Hamburg Rhabarber brachte: "Die Rhabarber werde von den Chinesen aus dem Innern des Landes geholt. Das Aussehen der russischen werde erst in Kiachta besorgt, sie werde auch besser geschält als die chinesische; wenn die russische besser wirke, als die chinesische und dieser vorgezogen werde, so erkläre sich dies aus der Auslese in Kiachta." Den Aussagen der Chinesen ist zwar, wie bereits bemerkt, nicht viel Glauben zu schenken; aber, da hier ihre Handelsinteressen nicht Gefahr laufen, zu leiden, kann obiger Ausspruch schon als wahr angenommen werden.

Auch Professor Ludwig schliesst sich dieser Ansicht an, wenn er im Archiv der Pharmacie 1873. II. Heft sagt: "Die feine officinelle Rhabarber, wie sie unter dem Namen: russische und chinesische bekannt ist, scheint das Product einer besonderen botanischen Species zu sein."

Ich meinerseits bekenne mich sehr gern zu der Langehal'schen Ansicht, denn wenn, wie erwiesen, die russische,
ie chinesische Rhabarber ein gemeinsames Vaterland haben,
arum sollen sie nicht von ein und derselben Pflanze abstamen? Ja es scheint mir gerade zu unwahrscheinlich, dass in
n und demselben Lande, die von der einen Pflanze genmelte Wurzel ausschliesslich nach Russland, die von einer

anderen Stammpflanze ausschliesslich nach den chinesischen Häfen gehen sollte. Wenn die russische einen etwas veränderten anatomischen Bau zeigt als die chinesische, so mag das darin seinen Grund haben, dass nach Kiachta die bestgetrockneten Stücke grosser Wurzelstöcke, und nach China die der Wurzelspitze zu gelegenen Wurzeltheile, die in Kiachta nicht angenommen werden, gelangen.

Von London aus sind Abkömmlinge von Rheum officinale Baillon in den botanischen Garten von Strassburg und in unsere Handelsgärten, z.B. in die von Haage & Schmidt in Erfurt gelangt, worauf später noch zurückgekommen werden soll-

Die neuesten, sichersten und wohl auch wichtigsten Nachrichten über Radix Rhei und dessen Abstammung sind bis zur Stunde die des russischen Oberstlieutenant Przewalski, weil er sie auf seiner im Auftrage der russischen Regierung in den Jahren 1870—1873 gemachten Reise durch persönliche Anschauung gesammelt hat. Sie sind seinem interessanten Werk: Reise in die Mongolei, im Gebiet der Tanguten und den Wüsten Nordtibets. Aus dem Russischen von Albin Kohn. Jena, Hermann Costenobel 1877, entlehnt.

Przewalski war der erste Europäer, welcher das genannte Ländergebiet, und besonders die Provinz Gansu besuchte. In dem buddhistischen Kloster Tscheibsen, nördlich von Sining fand er freundliche Aufnahme und Unterkommen, von da aus machte er seine Ausflüge; er, mit seiner kleinen aus nur 4 Personen bestehenden Reisegesellschaft wurden als noch nie gesehene Fremdlinge so sehr bewundert und begafft, dass die dichten Haufen Neugieriger höchst lästig wurden. "Sie gingen auch dann nicht zurück, schreibt er, wenn einer von uns ein nothwendiges Geschäft zu verrichten hatte."

Gansu hat einen vorzugsweise gebirgigen Charakter, Bergketten von 4000 Meter Höhe und darüber durchziehen die Provinz von Westen nach Osten in mehreren Parallelen, die Wasser des Tetung-gol an beiden Ufern begleitend. "Von Felsarten," sagt Przewalski, "überwiegen in den Gebirgszügen von Gansu: Lehm- und Chloritschiefer, Kalk, Felsit, Gneis, neben denen auch Diorit häufig vorkommt.

Der Mineralreichthum besteht in Steinkohle und Gold, das sich, wie die Bewohner der Gegend sagen, fast in allen aus den Gebirgen kommenden Flüssen findet. Das Klima der Gebirgsgegend von Gansu charakterisiren vor allen Dingen sehr reichliche Feuchtigkeits-Niederschläge, welche vorwiegend im Sommer, häufig aber auch im Herbst und Frühling fallen. Während des Winters ist, nach der Aussage der Eingeborenen, grösstentheils heiteres Wetter, sehr kalt, wenn der Wind geht, dagegen warm an windstillen Tagen. Im Sommer regnet es fast alle Tage, und zwar nicht blos im Gebirge, sondern auch in Gegenden, welche bedeutend entfernt von ihm Wir beobachteten im "Juli 22, im August 27, im September 23 Regentage. Von den 23 Tagen der Feuchtigkeits-Niederschläge des Monats September kommen 12 auf Schneetage, denn seit dem 16. des Monats fiel schon beständig Schnee, nicht allein im Gebirge, sondern auch in den Als Folge dieses Reichthums an Niederschlägen zeigt sich eine sehr grosse Anzahl von Giessbächen und Quellen, welche man in jeder Schlucht findet, und die eine beständige Feuchtigkeit des Bodens bedingen".

"Die mittlere Temperatur des Sommers ist ziemlich niedrig, was besonders auffällt, wenn man bedenkt, dass die beschriebenen Gegenden unter dem 38° n. Br. liegen. In der Alpenregion wird das Gras sogar im Juli von Reif bedeckt und statt des Regens graupelt es. Im Laufe des August ist der Rücken des Gebirges häufig mit Schnee bedeckt, doch thaut es schnell unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen; der im September gefallene Schnee thaut nicht mehr auf.

"Wenn im Sommer die Sonne scheint, wärmt sie sehr stark; trotzdem herrscht keine übermässige Hitze, und die höchste von uns in einem tiefen Tetungthale beobachtete Temeratur betrug im Juli + 38,6° C. im Schatten. Der Wind im ligemeinen ist schwach, die Hauptwindrichtung von Süd-Ost ach Nord-West; häufig herrscht jedoch vollkommene Windstille."

Bei diesem Reichthum von Feuchtigkeit, einem humuseichen Boden, der an den waldlosen Abhängen der Berge nd in den oberen Regionen fast reiner Lehmboden ist, ist es selbstverständlich, dass die Vegetation der Provinz Gansu ausserordentlich reich und üppig ist. Przewalski fand dort zahlreiche, und von ihm, wie er sagt, nie gesehene Arten von Betula, Populus, Pinus, Picea, Abies, Salix und Sorbus, von letzterem eine Species mit alabasterartigen Beeren, und einen baumartigen Juniperus, der sechs Meter hoch war, und dessen Stamm einen Durchmesser von ungefähr 4 Decimeter erreicht hat. Von Sträuchern und Kräutern werden eine grosse Anzahl aufgezählt, deren Erwähnung aber, als zu weit führend, ich übergehen muss.

Die bemerkenswertheste Pflanze der Waldregion, sagt Przewalski, ist der Rhabarber Rheum palmatum, von den Mongolen "Schara mota" d. h. gelbes Holz, von den Tanguten "Dschumbsa" genannt. Obwohl er nicht Botaniker, hält er diesen Fund doch für so wichtig, dass er es für nothwendig erachtet, eine eingehende Beschreibung der Rhabarberpflanze zu geben, und ich glaube am besten zu thun, wenn ich auch hier die eigenen Worte des gewissenhaften Beobachters folgen lasse.

"Der Rhabarber hat an der Wurzel drei bis vier grosse. dunkelgrüne, lappig-gespaltene Blätter, die bis 63 Centimeter lang, und 1 Meter breit gefunden werden. Zwischen diesen Blättern erhebt sich der Blüthenstiel bis zu einer Höhe von 2,20 - 3,16 Meter; seine Dicke beträgt bis 4 Centimeter. Ein Exemplar von dieser Dimension ist schon ganz entwickelt. Ganz alte Pflanzen haben manchmal zehn, ja noch mehr Blätter, doch haben sie in diesem Falle immer einige Blüthenstiele, so dass auf jeden der letzteren immer nur drei oder vier Blätter kommen. Der Blattstiel hat im Querschnitte eine ovale Form, und ist nahezu fingerdick. Manchmal beträgt seine Länge bis 68 Centimeter. Unten ist er grünlich, oben röthlich, und ist ganz bedeckt mit rothen Strichelchen, welche 3-5 Millimeter lang sind. Der Blüthenstiel treibt an seinen Knoten kleine Blätter, und die kleinen weissen Blüthen befinden sich an besonderen, vom Hauptstielchen abgezweigten Stielchen, welche unter rechten Winkeln von jenen abstehen. Diese Blüthe entwickelt sich ungefähr in ²/₃ der Höhe der Pflanze. Was die Wurzel betrifft, so ist diese länglich, und treibt eine Menge langer, dünner Wurzelchen, deren Zahl sich bei allen (?) Exemplaren auf 25 beläuft. Die grössten dieser Wurzelchen haben da, wo sie an der Hauptwurzel ansitzen, eine Dicke von 4 Centimeter, bei einer Länge von 55 Centimeter, doch hängt natürlich die Entwickelung dieser Seitenwurzeln vom Alter der Pflanze ab. Die Wurzel einer vollständig entwickelten Pflanze hat eine Länge von 32 Centimeter (ausnahmsweise finden sich jedoch auch grössere) und ist mit einer braunen, rauhen Haut bedeckt, welche, wenn man die Wurzel trocknet, abgeschält wird. Die Hauptblüthezeit des Rhabarbers ist Ende Juni und Anfang Juli, die Saamen reifen in der zweiten Hälfte des Monat August" (alten Stiels).

Vom Sammeln wird gesagt, dass nach den Angaben der Eingeborenen die Wurzel nur wirksam sei, wenn sie entweder in den Monaten März, April, oder September, October gesammelt wird. Die im Hochsommer gegrabene soll schwammig sein, eine Thatsache, welche Przewalski, der mehrere Wurzeln im Sommer ausgegraben, nicht bestätigt gefunden hat. Sie waren eben so hart, wie die im Frühjahr oder Herbst gegrabenen. Wenn gesagt wird, die im Sommer gegrabene Wurzel ist schwammig, so hat dies jedenfalls die Bedeutung, dass sie nach dem Trocknen schwammig wird; wäre dem nicht so, könnte sie ja während des ganzen Jahres gesammelt und getrocknet werden.

Die Pflanze kommt am häufigsten im Quellengebiet des Tetung-gol und Etzyn-gol vor, und wird auch von dort, von den Eingeborenen in reichlichster Menge gesammelt, nach dem Hauptstapelplatz des Rhabarberhandels, nach dem bereits oben mehrfach erwähnten Sining gebracht, von wo aus sie tweder durch Karavanen, oder zu Schiff nach Peking langt. Dort wird sie von den Europäern gekauft, und mit n sechsfachen des Werthes bezahlt, den sie in Sining hatte. üher ging der Haupttransport nach Kiachta, wurde dort sichtet, und gelangte auf dem bekannten Wege über Russdetzu uns. Dieser Weg ist seit Anfang der sechziger

Jahre wegen der dunganischen Revolte aufgegeben; aber es bedürfte nach der Meinung Przewalski's nur einer mit bewaffneter Begleitung von 20 Mann ausgerüsteten Karavane von Kiachta nach Sining, um den alten Weg wieder zu gewinnen, zumal da die Revolte im Keime erstickt, und die Ruhe längst wiederhergestellt wurde.

Behufs Trocknen werden zunächst von der Hauptwurzel die Nebenwurzeln abgeschnitten, dann wird sie geschält, gespalten, in kleinere Stücke geschnitten, und auf Fäden gezogen (durch Festbinden). In gleicher Weise werden die stärkeren Nebenwurzeln behandelt, ohne jedoch, wenn sie nicht von sehr alten Exemplaren herrühren, und sehr stark sind, gespalten zu werden. Beim Trocknen selbst wird mit grosser Aengstlichkeit jeder Sonnenstrahl ferngehalten, weil die Wurzeln, wenn sie in der Sonne trocknen, verderben, desshalb werden die geschälten und auf Fäden gereihten Wurzelstöcke unter das Dach einer Fanse (Hütte der Eingeborenen) gehangen, und nur an der Luft getrocknet.

In den oben genannten Quellengebieten wächst Rheum palmatum von der Thalsohle bis zur Grenze der Waldregion, welche dort in der Höhe von 3150 Meter zu finden ist; am liebsten wählt es Schluchten mit humusreichem Boden an den nördlichen Abhängen; an den südlichen, den Winden ausgesetzten Abhängen ist sie seltener zu finden; sehr selten in baumlosen Gegenden.

Ueber die Cultur der Pflanze wird gesagt: "In den von mir besuchten Gegenden cultiviren die Tanguten den Rhabarber in ihren Gärten in der Nähe der Wohnungen, und bedienen sich hierzu entweder des Saamens, oder auch des Verpflanzens junger, im Walde gefundener Exemplare. Den Saamen kann man im Herbst, oder im Anfang des Frühlings säen; es ist jedoch Bedingung, dass man ihn auf feinen, reinen, gut bearbeiteten, also lockeren, und dabei feuchten Humusboden sät." Im dritten Jahr erreicht die Wurzel die Grösse einer Faust, und ist in 6-8 Jahren, mitunter noch später erst ausgewachsen. Przewalski meint, dass die Rhabarber im Amur-Gebiete, im Baikal-Gebirge, im Ural und

Kaukasus sich mit Vortheil würde ziehen lassen, und hat desshalb eine Menge Saamen mitgenommen, und sie dem kaiserlichen botanischen Garten zu St. Petersburg zu Versuchen übergeben. Die genannte Species kommt auch auf den Bergen südlich von Sining, bis zu den Quellen des gelben Flusses vor; ob sie in Szy-tschuan zu finden ist, konnte nicht mit Bestimmtheit angegeben werden; jedenfalls aber findet sie sich nicht in den waldlosen Gebirgen von Nord-Tibet. — Gegensatz zu Baillon's Meinung. — Desshalb glaubt unser Reisende sich zu der Behauptung berechtigt, dass das Vaterland unser in den Officinen gebrauchter Rhabarber nur in der Alpengegend des See Koko-nur und im Quellengebiet des gelben Flusses zu suchen ist, und bestätigt dadurch die ältesten Vermuthungen.

Stellen wir nun die Arbeit von Baillon über die von Dabry gesammelte Pflanze neben die Mittheilungen über die eigene Anschauung von Przewalski, und bedenken dabei, dass Dabry von Tibet aus bis zum 40.0 n. Br. gegen Norden, und letzterer von der Mongolei aus bis zum 38.º n. Br. gegen Tibet vorgedrungen, so wird man unwillkürlich zu der Annahme genöthigt, dass Beide, wenn auch nicht auf derselben Strasse gezogen, doch dieselben Länder durchwandert sind. Berücksichtigen wir ferner, dass Beide Studien über Rhabarberwurzel gemacht haben, dass Przewalski von der Rhabarberpflanze, nur von Rheum palmatum, als der bemerkenswerthesten der Gegend spricht, so ist nicht unwahrscheinlich, dass in den von beiden Reisenden durchstreiften Gegenden hauptsächlich nur diese eine Species gesammelt worden. Ja, wir haben Ursache dies thatsächlich anzunehmen, denn im Verlauf seiner Reisebeschreibung sagt Przewalski, dass in den Gebirgen von Gansu ausser Rheum palmatum noch Rheum spiciforme zu finden ist, welches aber dünne, fast 1,5 Meter ange und verzweigte Wurzeln hat, welche in der Medicin eine Verwendung finden. Nicht unmöglich ist also, dass Dabry und Przewalski wirklich eine und dieselbe Pflanze esammelt haben. Nach der von letzterem gegebenen Diagnose, und nach freundlicher brieflicher Mittheilung des

Professor Dragendorff aus Dorpat haben wir es mit dem bereits von Nees v. Esenbeck beschriebenen Rheum palmatum L. dem Professor Regel noch den Beinamen tanguticum gegeben hat, zu thun. Weniger klar ist uns das Bild der von Dabry gesammelten Pflanze aus den mitgetheilten Angaben der Baillon'schen Beschreibung geworden; doch hilft uns hier Flückiger durch seine oben angeführte Diagnose über den Zweifel hinweg, und führt uns zu dem Schluss, dass von Beiden, Dabry und Przewalski, ein und dieselbe Species gesammelt und beschrieben worden ist. In diesem Schluss werden wir unterstützt durch die mir persönlich gemachte Mittheilung der Herren Haage & Schmidt, Gärtner in Erfurt. Diese cultiviren beide Species, haben das Material für die eine aus dem botanischen Garten St. Petersburgs, für die andere aus dem botanischen Garten zu Kew erhalten, haben beide Pflänzchen neben einander gesetzt, und finden zwischen Beiden gar keinen Unterschied. Eine gleichlautende Notiz findet sich auf Seite 5 des Pflanzenverzeichnisses dieser Herren aus dem Jahre 1875. Dragendorff theilt diese Ansicht nicht. In dem oben angeführten Privatschreiben sagt er zwar, dass Rheum palmatum wohl eine der Rhabarbermutterpflanzen ist, dass aber bessere und mehr Rhabarber von Rheum officinale Baillon eingesammelt wird. Ob dieser Gelehrte beide Pflanzen nebeneinander gesehen, ob ihm die Erfahrungen von Haage & Schmidt bekannt sind, weiss ich nicht anzugeben. Die vielfach vorgenommenen Culturversuche werden uns lehren, ob Rheum officinale Baillon als Species bestehen bleiben, oder mit Rheum palmatum L. - Rheum palmatum tanguticum Regel - verschmolzen werden wird.

Durch die Freundlichkeit des Drogenhauses Klos & Comp. in St. Petersburg ist es mir geglückt, vor etwa drei Monaten in den Besitz eines kleinen Pflänzchens von Rheum palmaturaus dem dortigen botanischen Garten zu gelangen, welche unter der kunstgeübten Hand unseres als Gartenkünstleibekannten Inspector Neumann hier recht gut gedeiht, und bis zur Stunde drei Blätter von etwa 15 — 20 Centim. Länge und Breite getrieben hat. Einen Abkömmling der Dabry'scher

Sendung zu erhalten, ist mir nicht geglückt. Der Garten von Kew hat bereits vertheilt, was er vertheilen konnte, und die beiden Exemplare von Haage & Schmidt sind erst zwei Jahre alt und haben noch nicht geblüht. In dem bevorstehenden dritten Sommer werden Blüthen erwartet, und ich hoffe von den zu erntenden Früchten einige zu erhalten.

Die Lösung der Rhabarberfrage ist nun glücklicher Weise so weit vorgeschritten, dass wir mit Bestimmtheit sagen können: in Rheum palmatum haben wir eine richtige Stammpflanze der officinellen Droge gefunden, von der wir nicht die Wurzeln, sondern den Wurzelstock zu sammeln haben, und wenn es uns glückt, die übrigen, dem guten Gedeihen der Pflanze nothwendigen Verhältnisse dem Stammlande möglichst nachzuahmen, dann dürfte die Hoffnung wohl nicht zu kühn sein, einstens deutsche Rhabarber in unseren Officinen zu dispensiren, vorausgesetzt, dass unser Grund und Boden nicht zu kostbar für diese Cultur ist; denn um auf eine gute Ernte rechnen zu dürfen, die erst in acht Jahren stattfindet, müssen die einzelnen Pflanzen nach Przewalski's Angabe wenigstens 2,5 Meter von einander entfernt gepflanzt werden.

Nachschrift.

Breslau, Mitte Juni 1877.

Wie bereits oben angegeben, giebt die im Archiv der Pharmacie von 1873 III. 2. pag. 156 gebrachte Mittheilung über die von Dabry gesammelte, von Baillon beschriebene und Rheum officinale genannte Rhabarberspecies zu Zweifeln Veranlassung.

Mit Rücksicht auf die constatirten, oben erwähnten Thatchen:

Dass das Vaterland der echten Droge in dem Länderbiet am nördlichen Tibet zu suchen ist;

dass Dabry sowohl wie Przewalski dieselben Gebiete rehreist und in diesen gesammelt haben;

dass Przewalski festgestellt hat, die echte Rhabarber wird dort nur von Rheum palmatum L. gesammelt, hieraus und noch aus anderen Gründen ist wohl die Annahme verzeihlich, auch Dabry habe seine Rhabarberpflanze in diesen Gegenden gesammelt, diese daher identisch sei mit der uns von Przewalski zugeführten.

Nach längerem Suchen nach Material zur Begründung dieser Annahme ist es mir durch die Freundlichkeit des Professor Dr. Kny geglückt, den zehnten Band der von Baillon redigirten Andansonia zu erhalten, in welcher er selbst die Diagnose seines Rheum officinale gegeben hat. Sie lautet:

"Rheum officinale,

Planta e basi valde ramosa, caule ramisque brevibus crassissimis (humani brachii v. cruris crassitudine) supra terram parum prominulis suffrutescentibus, cicatricibus v. vestigiis (fuscatis) foliorum ocrearumque notatis, extus fuscatis, intus subcarnosis succoque lutescente v. subaurantiaco rhabarbari officinalis scatentibus. Folia alterna approximata ampla, juniora ochrea obovoidea glabra (pallide virescente) sublucida, demum inaequali-fissa, involuta; petiolo (ad 1/2 bis metrali) e basi valde dilatata compressa sub cylindrico, intus haud sulcato, nunc paululum ad medium complanato albido — pubescente; limbo (ad 1 — 11/2 metr. longo latoque, saepe paulo latiore quam longiore) orbiculato, basi 5 - nervio subflabellato, ambitu breviter 5 - lobo, lobis inaequali incisis; terminali lateralibus haud longiore; nervis venisque reticulatis subtus prominulis, uti pagina infera tota, sed ditius, pube albida tenui villosulis; nervis inferioribus 2, extus ad basin (inde spurie cordatam) nudatis; parenchymate petiolum summum haud attingente ibique nunc subauriculato. Ramuli nunc juniores e stipite assurgentes herbacei, foliis paucis parvis remote alternis instructi (inflorescentiae ut videtur, abortivae). Inflorescentiae (ad 21/2 metr. altae) foliatae, ad apicem ramosae; ramis apice nutantibus flores crebros (pallide virescentes) cymosos gerentibus; pedicillis gracilibus ad basin articulatis; bracteis brevissimis (pedicello 5,6 - plo brevioribus), mox fuscatis. Sepala vix perigyna oblongo-obovata, interiora 3 paulo latiora. Discus e glandulis constans 2,3 plus minus crenato-lobatis carnosulis (dense viridibus). Stamina 9, subhypogyna; antheris ovatis apice marginatis; loculis basi liberis, caducissimis. Gynaeceum perianthio brevius; germine 3-gono (viridi); stylis 3 (albidis) recurvis, apice stigmatoso suborbiculari-dilatatis, intus subreniformibus centroque nonnihil depresso-concaviusculis. Cetera nobis hucusque ignota. — In Tibetia austro — orientali verisimiliter indigena saepeque, ut videtur, plus minus culta, apud nos, curante cl. Dabry, introducta, nondum in hort. Facult. med. par. (sed in hort. cl. Giraudeau) floruit, Rhabarbarum verum officinale Sinensium Moscovitarumque largitur, nullaque cum specie hucusque descripta stirps valde conspicua quadrat (de qua fusius ultra disserendum)."

Danach haben wir es allerdings mit einer von der von Przewalski gesammelten ganz verschiedenen Species zu thun. Die Blätter sind wohl auch fünflappig; aber die Lappen sind, wenn ich nach einem ganz jungen Exemplar des breslauer botanischen Garten, welches dieser vor etwa drei Monaten aus Strassburg erhalten, dessen Blätter zur Zeit einen Durchmesser von etwa 30 Centim. haben, schon einen Schluss ziehen darf, eigentlich nur schwach angedeutet, nicht zerschlitzt wie bei Rheum palmatum L. sondern eher ganzrandig zu nennen.

Ausserdem geben mir Haage & Schmidt in Erfurt in einem Schreiben vom 23. v. M. zu, dass ihre früheren Angaben nicht richtig seien. Sie seien belehrt worden, dass ihr unter dem Namen Rheum officinale aus Kew erhaltenes Pflänzchen nicht dieses, sondern Rheum palmatum sei, dass hier ein Irrthum vorliege, für den man nicht sie selbst, sondern den Absender in Kew verantwortlich machen solle.

Da nun feststeht, dass beide Sammler, Przewalski und Dabry verschiedene Species eingeschickt, resp. mitgebracht haben, dass in dem Ländergebiet zwischen dem 36.0 und 40.0 n. Br. die Droge nur von Rheum palmatum L. gesammelt wird, so liegt vielleicht die Möglichkeit vor, Dabry habe, trotz-

dem er diese Gegenden durchreist, sein Rheum nicht von dort, sondern aus dem südlichen Tibet, aus den Gebirgsketten eingeschickt, welche sich an den östlichen Himalaja anschliessen, ihre Richtung nach Norden nehmen, zwischen Tibet und der chinesischen Provinz Szy-tschuan hinziehen, und so zu sagen dem Lauf des blauen Flusses entgegen gehen.

Diese Möglichkeit gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass Eugen Collin — Des Rhabarbes, These de l'Ecole superieure de Pharmacie de Paris 1871, um deren Erlangung ich mich unausgesetzt bemühe — nach dem Archiv der Pharmacie 1873 nicht genau angiebt, wo Dabry das Rheum gesammelt;

dass Baillon behauptet, Dabry sei auf unbekannte Weise in den Besitz der Wurzeln gelangt, und das südöstliche Tibet für den Standort hält;

dass Przewalski pag. 306 sagt: in den waldlosen Gebirgen Nord-Tibets ist die officinelle Rhabarber (sein Rheum palmatum L.) nicht zu finden; dass "ausser in den gegen Norden vom See Kuku-nor sich hinziehenden Gebirgsketten man den Rhabarber, wie die Eingeborenen sagen, auch in den Gebirgen finde, welche sich im Süden des Sees hinziehen, ja sogar in den mit Schnee bedeckten Rücken südlich von Sining und in der Ograi-ula-Kette in der Nähe des gelben Flusses." —

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Nees v. Esenbeck in seinem Supplementband zu der von Rheum australe Don, Rheum Emodi Wallich, gegebenen Zeichnung, mit welcher das Rheum officinale Baillon des breslauer botanischen Gartens unverkennbare Aehnlichkeit zeigt, sagt, es finde sich in der grossen Hochebene von Mittelasien — Tibet — bereits unter dem 30.0 n. Br.

Gewiss werden die Forschungen über Rheum palmatum Baillon an Ort und Stelle fortgesetzt, und die Nachrichten darüber werden an Genauigkeit und Sicherheit gewinnen. Jedenfalls haben wir in diesem und Rheum palmatum L. zwei Rhabarberspecies vor uns, von welchen wir sicher sind, dass sie eine officinelle Droge liefern.

H. W.

Ueber Verwendung von Aq. fontana in der Receptur.

Von C. Bermbeck in Germersheim.

Folgender Vorfall führte zu sehr unangenehmen Erörterungen zwischen einem mir befreundeten Arzte und Apotheker, indem es sich ereignete, dass nachstehende Ordinationen, im Verlaufe von einigen Stunden, ihre schön rothe Farbe verloren und dafür eine gelbliche schwach rosenroth schillernde annahmen. Die betreffenden Ordinationen lauteten:

- Chinin. sulfur. 0,5
 Mixtur. sulfur. acida 1,0
 Aq. fontana 180,0
 Syr. rubi idaei 20,0.
- Mixtur. sulfur. acid. 2,0
 Aq. fontana 150,0
 Syr. rub. idaei 20,0.

Bei beiden trat zeitweise die oben angedeutete Entfärbung ein und argwöhnte der Arzt, dass von Seiten des Apothekers ein Versehen vorliege und da letzterer die Gewissheit hatte, dass die Formeln genau nach Vorschrift angefertigt wurden, ohne eine directe Erklärung für diese frappante Erscheinung zu haben, so wurde ich als Unparteiischer in dieser Sache, um Rath und Aufschluss gebeten.

Zu diesem Zwecke liess ich mir sämmtliche Ingredienzen aushändigen, um sowohl genaue Beobachtungen an den selbstgefertigten Mischungen, als auch Prüfungen der einzelnen Stoffe vornehmen zu können! Hierbei erwiesen sich Chinin. sulfur., Mixtur. sulfur. acid., als auch Syr. rubi idaei, vollständig tadellos der Pharmacopoea Germanica entsprechend und blieb somit nur noch eine specielle Prüfung des Aq. fontan. übrig, indem die damit angefertigten, oben beschrienen Formeln, regelmässig, nach Verlauf von 5—8 Stunn, die angedeutete Entfärbung in eclatanter Weise zeigten. ierbei bemerkte ich, dass diese Erscheinung niemals eintrat, bald Aq. destillata verwendet wurde, mithin die Ursache iglich im Aq. fontana gesucht werden musste!

Die Bestandtheile des betreffenden Wassers entsprachen den nachstehenden Zahlen:

| Verdampfungsrücks | tan | d | bei | 10 | 00 | Cel | ls. | 80,7 |
|-------------------|-----|---|-----|----|----|-----|-----|-------|
| Härte | | | | | | | | 18,2 |
| Organische Stoffe | | | | | | | | 7,8 |
| Salpetersäure | | | | | | | | 8,2 |
| Salpetrige Säure | | | 3-0 | | | | | 0,020 |
| Ammoniak | | | | v | | ÷ | | 0,010 |
| Schwefelsäure . | | | | | 4 | | | 7,3 |
| Chlor | | | | | | | | 8.3 |

Die bedeutenden Mengen von H²SO⁴, NHO³, N²O³, NH⁴O, Cl und undefinirte organische Stoffe stempeln dieses Wasser zu einem als "sehr schlecht" zu bezeichnenden und war durch den Gehalt an NHO³, N²O³ und Cl, nach Zusatz der verordneten Haller'schen Säure, das Räthsel sogleich gelöst, indem die freiwerdende salpetrige und Salpetersäure, den rothen Farbstoff des Syr. rubi id. zerstörten. Wahrscheinlich ist hierbei, dass das freiwerdende HCl neben NHO³, ebenfalls eine entfärbende Rolle spielt, indem sonst die Menge der vorhandenen Salpetersäure (vide Pharmacopoea Germ. unter Syr. rub. id.) für sich allein zu gering sein würde, um derartige Reaction zu bewirken!

Eine Inspection des Brunnens, aus dem das Wasser stammte, ergab die Thatsache, dass zeitweiser Zufluss von Regenwasser aus einer in der Nähe desselben befindlichen Cisterne stattfand, woraus sich auch leicht der Gehalt an salpetriger Säure und Ammoniak erklärt.

Möge dieses Beispiel eine Warnung für Arzt und Apotheker sein, niemals Aq. fontana in der Medicin zu verwenden, indem die Störungen, welche besondere organische Stoffe unter diesen Umständen erleiden können, unberechenbar sind!

Practische Notizen.

Von G. Christel in Lippstadt.

Porzellanschaalen.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass die in pharmaceutischen Laboratorien gebräuchlichen Porzellanschaalen sich meist nur eines kurzen Daseins erfreuen. Der vielfältige Gebrauch derselben zum Abdampsen von Extract - und Salzlösungen, zum Schmelzen von Salben, Mischen von grösseren Mengen pulverförmiger Substanzen, kürzt die Lebensdauer derselben nicht unbeträchtlich. Namentlich die Methode des Mischens von Pulvern - des Brausepulvers in erwärmten Schaalen - ist für diese Gefässe eine gefährliche Manipulation. Man ist dadurch nicht allein alljährlich zu Ausgaben genöthigt, um defecte Schaalen zu ersetzen, sondern man kommt auch noch dazu in Verlegenheit, woher man dieselben nehmen soll. Von den Handlungen, welche pharmaceutische Artikel führen, erhält man in der Regel nicht die gewünschten Formen und Grössen, wenn man nicht Gelegenheit hat, die Auswahl selbst vorzunehmen. Zudem ist wohl manchem aus Erfahrung bekannt, dass Porzellanschaalen im Handel vorkommen, die nach dem Gebrauche, zumal durch Eisenlösungen, Flecke erhalten, deren Beseitigung selbst durch kräftig wirkende Agentien nicht gelingt. Man vermeidet diese Uebelstände, wenn man von der gewöhnlichen Form der Schaalen absieht, und solche Porzellanschaalen in Gebrauch nimmt, die zu Küchenzwecken verwendet werden. Schaalen sind meistens flacher, als die sonst übliche Form und ohne Ausguss. Sie haben jedoch den Vorzug, dass unter dem Boden sich ein erhabener Rand befindet, wodurch die Schaale fest steht, und die unreinlichen Unterstützungen von Stroh- oder Weidengeflecht vermieden werden. liese Gefässe erheblich stärker in der Masse und dadurch widerstandsfähiger. Schaalen dieser Art aus der Fabrik von 3. Tilsch in Waldenburg benutze ich schon seit längerer Zeit n meinem Laboratorium und haben sich vorzüglich bewährt, Wird mal eine derselben zerbrochen, dann bietet jeder gut assortirte Porzellanladen reichliche Gelegenheit zum Ersatz. Die Glasuren derselben sind tadellos und widerstehen gut concentrirten Eisenlösungen. Ich benutze diese Schaalen zu allen möglichen Zwecken, wozu man Porzellanschaalen überhaupt gebraucht, mit Ausnahme zur Darstellung von Phosphorsäure. Zum Abdampfen derselben dient ausschliesslich eine Schaale von Berliner Porzellan, die ein Erhitzen über freiem Feuer zulässt, und deren Glasur sich bei wiederholter Bereitung dieses Präparats nicht im Mindesten angegriffen zeigt.

Waagen.

Man findet in den pharmaceutischen Dispensirlocalen nicht selten Handwaagen mit Schaalen von sogenanntem Hartgummi (Ebonit). Die Bestandtheile dieser Masse sind mir unbekannt; sie wird auch zu andern Gegenständen verarbeitet, zu Federhaltern etc. Die Masse nimmt eine schöne Politur an und ist dann glänzend schwarz, auch nicht schwer; sie hat sich unzweifelhaft in plastischem Zustande befunden und ist dann in Formen gepresst worden. Wegen dieser Eigenschaften eignet sie sich zu allerlei Geräthen, auch zu Schaalen für feine Handwaagen recht wohl.

Dennoch sind diese Waageschaalen ganz unzulässig. Reibt man eine der Schaalen mit Wollen- oder Seidenstoff, und stellt die Schaalen um den Balken zu arretiren, auf die Tischplatte, so wird die sonst richtig eingestellte Waage plötzlich unrichtig, — die geriebene Schaale wird von der Unterlage angezogen, als wenn sie mit einem Gewicht beschwert wäre. Bringt man die Waage alsdann in eine solche Entfernung vom Tische, dass eine Einwirkung nicht mehr stattfindet, so hört die Anziehung der Schaale auf, und der Balken kehrt in die richtige Lage zurück. Es scheint, dass hinsichtlich der Stärke der Anziehung sich die verschiedenen Unterlagen verschieden verhalten. Ein Tisch mit Wachstuch überzogen, zog stärker an, als ein Eichentisch. Reiben mit Seide oder mit Wolle bewirkt keinen merklichen Unterschied; Leinenzeug wirkt schwächer. Bei einem Versuche dieser Art

gelang es, die nicht geriebene Schaale mit 0,30 g. zu beschweren, ohne dass die Anziehung der mit Wollenzeug geriebenen Schaale überwunden wurde. Dass bei dem Experiment eine electrische Kraft thätig, schien zweifellos; die Vermuthung wurde zur Gewissheit, als ich der (durch seidene Schnüre isolirten) geriebenen Schaale eine ebenfalls geriebene Siegellackstange näherte. Jetzt wurde die von der Tischfläche angezogene Schaale deutlich abgestossen.

Es ist mir unbekannt, ob schon früher auf diese Thatsache hingewiesen ist; jedenfalls ist sie nicht ohne Interesse und nicht ohne Nutzanwendung für die pharmaceutische Praxis. Waageschaalen der genannten Art scheinen mir gänzlich unzulässig, da mit Rücksicht auf die angeführte Eigenschaft dieser Schaalen beim Abwägen differenter Stoffe bedenkliche Fehler entstehen können. Hängen die Handwaagen frei auf dem Receptirtische, und putzt man, wie das wohl nicht selten geschieht, einen leichten Staubanflug von nur einer Schaale aus, so kann die unmittelbar darauf stattfindende Wägung von Morphin etc. sehr ungenau werden. Die electrische Erregung der Masse kann, wie schon erwähnt, durch ein Leintuch bewirkt werden, und dieser Umstand war die Ursache, die mich zuerst auf die Beobachtung der mitgetheilten Thatsache führte.

Seiher.

Zu den gewöhnlichsten Recepturarbeiten des Tages gehören in den meisten Geschäften Decoctionen und Infusionen. Die gewöhnliche Art, das Feste vom Flüssigen zu trennen, besteht darin, dass man das fertige Decoct oder Infusum auf ein Leintuch giesst und den Rückstand mit der Hand mehr oder weniger auspresst. Diese Manipulation ist stets eine nreinliche. Hat man nicht für jedes zu infundirende Vegeabil ein eigens bezeichnetes Tuch, so ist es meist nicht zu vermeiden, dass die Flüssigkeit verunreinigt wird durch Reste, ie in dem Tuche stecken. Die Pflanzenfaser, aus der das etztere angefertigt, hat für manche Extractiv- oder Farbstoffe ine gewisse Verwandtschaft; jene haften dem Zeuge nicht

selten hartnäckig an, und sind dann durch blosses Waschen nicht zu entsernen. Tücher von Wollenstoff, Flanell u. dergl. sind noch weniger zu empfehlen. Sie verfilzen sich mit der Zeit, und sind noch schwerer zu reinigen, als Leinenzeug. Diese ganze unreinliche Arbeit wird aber ausgeschlossen, wenn man sich Seiher von Porzellan bedient. Solche Seiher haben entweder einen Untersatz von gleichem Material, oder sie sind nur Aufsätze auf Porzellanmensuren. Im Gebrauche sind dieselben äusserst bequem. Ein Benetzen der Hand, womit man die Tücher meistens auspresst, findet niemals statt, da ein etwa nöthiges Pressen des Rückstandes durch einen Porzellanstempel bewirkt wird. Mohr hat schon vor vielen Jahren zu demselben Zwecke Seiher empfohlen - irre ich nicht von Metall. Seiher von Weissblech rosten aber leicht und sind desshalb nicht practisch; reines Zinn lässt sich auch schwierig stets sauber und blank halten. Perforate von Pferdehaar in Holzfassung, etwa so weitmaschig, wie ein Pferdehaarsieb, sind ebenfalls zweckmässiger als Tücher; den Vorzug vor allen verdienen aber die erwähnten Porzellanseiher, deren ich mich schon seit vielen Jahren bediene, und die sich ihrer Reinlichkeit und practischen Brauchbarkeit wegen vorzüglich bewährt haben.

Untersuchung von Weinen auf den Gehalt an Glycerin, Farbstoff u. s. w.

Von E. Reichardt in Jena.

Die Verfälschungen der Nahrungsmittel sind jetzt an der Tagesordnung, nicht etwa, dass jetzt mehr Scharfsinn dazu verwendet würde oder dass ich glauben möchte, dass dieselben häufiger getrieben würden, sondern vor Allem ist es die sogenannte populäre Literatur, welche bald mit dem einen, bald mit dem anderen Schreckbilde das Publikum beschenkt. Bald ist alles Bier mit Colchicin verfälscht, bald aller Rothwein falsch gefärbt, bald alles Mehl mit Schwerspath vermengt u. dergl. mehr. Hierdurch entsteht für den

Chemiker eine Menge von unnöthigen Untersuchungen; es ist noch kein mit Colchicin vermischtes Bier gefunden worden, mir wenigstens noch kein mit Schwerspath vermischtes Mehl vorgekommen und die Rothweine werden wohl auch noch so viel gefärbt, wie vorher, d. h. die billigeren und darum schon verdächtig anzuschauenden Sorten.

Bei den zahlreichen Prüfungen, wie sie mir von diesen verschiedenen Materialien zur Hand kamen, habe ich die erfreuliche Thatsache erfahren, dass meistentheils Fabrikanten selbst und Verkäufer die Proben zur Prüfung übergaben, gerichtlich entnommen und so untersucht, um die Reinheit ihrer Fabrikate zu beweisen, wie auch diejenigen befreundeter, ehrenhafter anderer Händler.

Nichts desto weniger darf der Chemiker sein Augenmerk diesen Zeichen der Zeit nicht verschliessen und so liegt ihm die Aufgabe ob, die Methode der Prüfung zu vervollkommen und zu bearbeiten.

Hinsichtlich des Weines ist es, wie in einer früheren Notiz bekannt gegeben, leicht möglich, auch das Glycerin zu bestimmen, was in sofern noch Bedeutung hat, als Glycerin auch künstlich zugesetzt zu werden pflegt (Scheelisiren). In dieser Beziehung war es von Wichtigkeit, ächte Naturweine auf diesen Stoff zu untersuchen, wozu sowohl Erzeugnisse hiesiger Gegend verwendet wurden, wie auch anerkennenswerth bereitwillig zu Gebote gestellte Proben vom Rhein und von Frankreich.

Die Herren Lauteren & Sohn in Mainz waren so freundlich, an Rheinweinen folgende Sorten zu senden:

- 1) Niersteiner Kranzberg, 1875.
- 2) Nackenheimer 1874.
- 3) Niersteiner Brudersberg, Auslese, 1874.
- 4) Michelsberger Auslese 1874.
- 5) Rauenthaler, 1874.
- 6) Niersteiner, Rehbach, Auslese, 1870.
- 7) Hochheimer Berg, 1870.
- 8) Gräfenberger, 1868.

Endlich sendeten die Herren Evariste Dupont & Comp. in Bordeaux an französischen Rothweinen:

- 9) St. Estèphe 1874.
- 10) Cantenac 1874.
- 11) Gr. Moulis 1875.
- 12) Ponjeaux 1875
- und an Weissweinen
 - 13) Barsac 1869.
 - 14) Sauternes 1865.

Ausserdem hatte Herr Kaufmann H. Schulze hier auf einer der öfters vorkommenden, billigen Weinauctionen Rothwein und Champagner gekauft, um die Unechtheit derselben beweisen zu lassen und zwar

- 15) Rothwein, Pontet canet gezeichnet.
- 16) Champagner.

Endlich wurden hiesige Weine verglichen und zwar

- 17) Weissweine 1870.
- 18) 1874, mit etwas Rohrzucker gallisirt.
- 19) 1874 Stärkezucker
- 20) 187 ú

und durch Freundes Hand bezogen:

21) Aepfelwein aus Frankfurt a/Main.

Bestimmt wurden bei diesen Untersuchungen:

1. Specifisches Gewicht des Weines.

Dasselbe beträgt fast durchgehend 0,99 und steigend bis zu 1,02 (französischer Weisswein, Sauternes), abgesehen von dem Kunstfabrikat Champagner, welcher 1,042 spec. Gew. zeigte.

Säureprocente. Dieselben beziehen sich auf eine einbasische Säure, als Weinsäure berechnet, wie üblich.

Alkohol, Abdampfrückstand, Asche. Gegen 200 g. oder Cub.-Cent. Wein wurden über ²/₃ überdestillirt und im Destillate auf bekannte Weise der Alkohol bestimmt. Der Rückstand in der Retorte wurde dann bei 100° C. eingedunstet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand und so der Abdampfrückstand erhalten, welcher nach dem Glühen

und völligen Verbrennen die Asche hinterliess. Oft wurden Theile des Rückstandes zur Bestimmung der Säure, wie des Glycerins verwandt, oft aber auch der Wein direct untersucht, jedenfalls gleichzeitig die Säure.

Glycerin. Die Methode der Ermittelung war die schon früher (diese Zeitschr. Bd. 210. S. 408) angegebene. Der Wein oder ein bestimmter Theil des Abdampfrückstandes wurden mit einem Uebermaass von gebranntem und gelöschtem Kalk zur Trockne verdunstet und der Trockenrückstand mit 90 % Alkohol wiederholt behandelt. Bei reinen Weinen hinterbleibt dann völlig reines, farbloses Glycerin, auch bei Rothweinen, gallisirte Weine ergeben bald gallertige, bald trübe, feste Rückstände, welche nunmehr durch ein Gemisch von Alkohol und Aether nochmals geschieden werden. Von diesem Lösungsgemisch wird nur das Glycerin aufgenommen, während der fremde Bestandtheil, dem Gummi ähnlich, hinterbleibt.

Farbstoff der Rothweine.

Die Untersuchung der Rothweine auf Farbstoff wurde nach verschiedenen Methoden vorgenommen, jedoch bald erkannt und erwiesen, dass die beste und bis jetzt sicherste Prüfungsweise diejenige nach Gautier ist (d. Zeitschr. Bd. 209 S. 486). Wenn einmal die Probeflüssigkeiten vorräthig, ist auch die weitere Arbeit eine keineswegs zeitraubende oder unangenehme; die Versuche mit andern Farbstoffen ergaben stets die Richtigkeit der Angaben von Gautier.

Die nicht wenig Ausdauer verlangenden Prüfungen wurden sämmtlich von meinem Assistenten, Herrn stud. pharm. Stöhr, ausgeführt.

Sämmtliche Rothweine der Herren Évariste Dupont & C. hatten ächte Weinfarbe, dagegen war als Pontet Canet bezeichnete Auctionswein, mit 50 Pf. Flasche gekauft, mit Heidel- und Hollunderbeerensaft ärbt, wie verschiedene Wiederholungen der Prüfung stets zahen.

Der Reihe nach wurden folgende Ergebnisse erzielt:

I. Niersteiner Kranzberg 1875.

Spec. Gew. des Weines = 0,994. Säure = 0,410 Proc. Alkohol in Gewichtsprocenten = 9,95 Proc. Abdampfrückstand = 2,794 Proc., Asche = 0,260 Proc., Glycerin = 1,326 Proc. Beim Kochen des noch jungen Weines schieden sich Spuren von Eiweiss aus.

II. Nackenheimer, 1874.

Spec. Gew. = 0,993, Säure = 0,420 Proc., Alkohol = 8,625 Proc., Abdampfrückstand = 2,536 Proc., Asche = 0,216%, Glycerin = 0,978%.

III. Niersteiner Brudersberg, Auslese, 1874.

Spec. Gew. = 0,993, Säure = 0,5325%, Alkohol = 9,90%, Abdampfrückstand = 2,268%, Asche = 0,228%, Glycerin = 1,368%.

IV. Michelsberger Auslese, 1874.

Spec. Gew. = 0,990, Säure = 0,4950 $\%_0$, Alkohol = 11,0 $\%_0$, Abdampfrückstand = 2,50 $\%_0$, Asche = 0,188 $\%_0$, Glycerin = 1,158 $\%_0$.

V. Rauenthaler, 1874.

Spec. Gew. = 0,996, Säure = 0,6825 %, Alkohol = 8,625 %, Abdampfrückstand = 3,020 %, Asche = 0,210 %, Glycerin = 1,196 %.

VI. Niersteiner, Rehbach, Auslese, 1870.

Spec. Gew. = 0,995, Säure = 0,5800%, Alkohol = 9,687%, Abdampfrückstand = 4,195%, Asche = 0,250%, Glycerin = 1,498 Proc.

VII. Hochheimer Berg, 1870.

Spec. Gew. = 0,995, Säure = 0,7125 $^{0}/_{0}$, Alkohol = 9,90 $^{0}/_{0}$, Abdampfrückstand = 2,630 $^{0}/_{0}$, Asche = 0,214 $^{0}/_{0}$, Glycerin = 0,978 Proc.

VIII. Gräfenberger, 1868.

Spec. Gew. = 1,000, Säure = 0,517 %, Alkohol = 9,90 %, Abdampfrückstand = 4,39 %, Asche = 0,190 %, Glycerin = 1,664 %.

Französische Rothweine.

IX. St. Estèphe, 1874.

Spec. Gew. = 0,997, Säure = 0,600 $^{\circ}$ /₀, Alkohol = 9,00 $^{\circ}$ /₀, Abdampfrückstand = 2,976 $^{\circ}$ /₀, Asche = 0,280 $^{\circ}$ /₀, Glycerin = 1,038 $^{\circ}$ /₀.

X. Cantenac, 1874.

Spec. Gew. = 0,995, Säure = 0,600 %, Alkohol = 7,875 %, Abdampfrückstand = 2,608 %, Asche = 0,236 %, Glycerin = 1,408 %.

XI. Gr. Moulis, 1875.

Spec. Gew. = 0,995, Säure = 0,600 %, Alkohol = 10,13 %, Abdampfrückstand = 2,380 %, Asche = 0,240 %, Glycerin = 0,874 %.

XII. Ponjeaux, 1875.

Spec. Gew. = 0,995, Säure = 0,600 $^{\circ}$ /₀, Alkohol = 8,625 $^{\circ}$ /₀, Abdampfrückstand = 2,534 $^{\circ}$ /₀, Asche = 0,216 $^{\circ}$ /₀, Glycerin = 1,102 $^{\circ}$ /₀.

Französische Weissweine.

XIII. Barsac, 1869.

Spec. Gew. = 1,020, Säure = 0,430 %, Alkohol = 10,50 %, Abdampfrückstand = 5,020 %, Asche = 0,410 %, Glycerin = 1,537 %.

XIV. Sauternes, 1865.

Spec. Gew. = 0,996, Säure = 0,592 $^{\circ}/_{0}$, Alkohol = 10,875 $^{\circ}/_{0}$, Abdampfrückstand = 3,700 $^{\circ}/_{0}$, Asche = 0,295 $^{\circ}/_{0}$, Glycerin = 1,150 $^{\circ}/_{0}$.

Auctions weine.

Herr Kaufmann Schulze hier, in Firma Bartels & Söhne, dessen Vermittelung ich auch die französischen Weine verdanke, kaufte auf einer hiesigen, von auswärts angestellten Auction Rothwein, Pontet Canet, und Champagner, beide weit anter dem möglichen Preise.

XV. Auctions-Rothwein.

Spec. Gew. = 0,992, Säure = 0,980%, Alkohol = 9,65%, Abdampfrückstand = 2,376%, Asche = 0,198%, Glycerin = 0,620%.

Schon oben wurde bemerkt, dass der Farbstoff sich als ein Gemisch von Heidel- und Hollunderbeeren erwies; das specifische Gewicht, der Alkoholgehalt, das Extract sind annähernd in gleichem Verhältnisse da, wie bei den ächten französischen Weinen, dagegen findet sich auffällig mehr Säure vor, welche auf einen sauren Wein Norddeutschlands schliessen lässt. Bei der Ausscheidung des Glycerins aus dem mit Kalk im Uebermaass versetzten eingetrockneten Wein durch 90 % Alkohol, wurde ein trübes Gemisch erhalten, was bei dem Eintrocknen im Wasserbade fast gelatinös wurde und trocken 1,270 % betrug.

Dieser Rückstand gab dann an eine Mischung von Aether und Alkohol nur reines Glycerin ab, welches nach dem Verdunsten $0.620\,^0/_0$ betrug, der rückbleibende Dextrin ähnliche Körper dagegen $0.650\,^0/_0$.

Jedenfalls lag hier der Beweis vor, dass nicht reiner Wein zu diesem Fabrikate gebraucht worden war, da alle bisher untersuchten ächten Weine stets völlig reines Glycerin schon bei Behandlung mit starkem Alkohol ergeben hatten. Der dickschleimig in Wasser sich lösende Körper verhielt sich sehr ähnlich dem Dextrin und wurde nach den Untersuchungen von Neubauer (s. d. Zeitschr. 1876. Bd. 209. S. 474) für den unvergährbaren Körper des Stärkezuckers gehalten, ergab jedoch im Polarisationsapparate weder Linksnoch Rechtsdrehung.

XVI. Champagner.

Auch diese Probe war für viel zu niedrigen Preis in der Auction gekauft worden und gab nunmehr folgende Zahlen:

Spec. Gew. = 1,042, Säure $0,600 \, ^0/_0$, Alkohol = $12,0 \, ^0/_0$, Abdampfrückstand = $15,246 \, ^0/_0$, Asche = $0,165 \, ^0/_0$, Glycerin = $0,09 \, ^0/_0$ und Dextrin ähnlicher Körper = $0,19 \, ^0/_0$, letzterer war abermals ohne Drehungsvermögen.

Dass man bei den gewöhnlichen Champagnerfabrikaten viel Zucker zufügt und oft gar keinen Wein, ist bekannt und daher auf die Untersuchung analog den Weinen wohl weniger Gewicht zu legen. Der bedeutende Abdampfrückstand bestand fast nur aus Zucker, derselbe wurde durch viel Kalk an letztern gebunden und in Alkohol unlöslich, so dass auch hier die Scheidung des Glycerins gelang. Die so geringe Menge von Glycerin, wie von dem begleitenden Körper dürfte als Beweis gelten, wie wenig Wein dieser Champagner gesehen hatte. Die den guten Weinen entsprechende Säure war jedenfalls künstlich zugefügt worden und der verwendete Zucker rein, da die Asche noch weniger beträgt, als bei den gewöhnlichen reinen Weinen.

Jenaer Weine.

XVII. Weisswein, 1870.

Derselbe war mir schon 1871 als völlig reiner Wein übergeben worden.

Spec. Gew. 0,994, Säure = 0,507 $^{\circ}/_{0}$, Alkohol = 7,875 $^{\circ}/_{0}$, Abdampfrückstand = 2,250 $^{\circ}/_{0}$, Asche = 0,230 $^{\circ}/_{0}$, Glycerin = 0,543 $^{\circ}/_{0}$.

Die Zahlen stimmen mit dem reinen Weine überein, nur das Glycerin beträgt 50 Proc. weniger und lässt die Säure natürlich im Geschmack mehr vorwalten.

XVIII. Weisswein, 1874, mit etwas Rohrzucker versüsst und gallisirt.

Spec. Gew. = 0,998, Säure = 0,615 %, Alkohol = 5,25 %, Abdampfrückstand = 1,950 %, Asche = 0,262 %, Glycerin = 0,322 %.

Das Glycerin war völlig rein, beträgt jedoch sehr wenig und kennzeichnet die Verdünnung des Mostes mit Wasser, natürlich zeigt dasselbe die geringe Menge der Säure, da bei uns nur in sehr guten Jahren ein Säuregehalt von $0.6\,^{\circ}/_{0}$ erreicht wird, gewöhnlich $0.8-1.1\,^{\circ}/_{0}$.

XIX. Weisswein, 1874, mit Stärkezucker gallisirt.

Spec. Gew. = 1,006, Säure = 0,473%, Alkohol = 57%, Abdampfrückstand = 3,850%, Asche = 0,180%, lycerin = 0,540%, Dextrinähnlicher Körper = 0,100%.

Der etwas grössere Gehalt an Abdampfrückstand und immerhin noch geringe Menge Alkohol erhöhen das spec.

Gew. über 1,000. Säuregehalt gering, aber auch das Glycerin und endlich tritt sofort wieder der früher bemerkte Begleiter des Zuckers auf, welcher die Neubauer'schen Angaben bestätigt, dass mit gewöhnlichem Stärkezucker gallisirter Wein so erkannt werden kann.

XX. Rothwein, 1876.

Spec. Gew. 0,999, Säure = 0,600 %, Alkohol = 4,20 %, Abdampfrückstand = 2,230 %, Asche = 0,275 %, Glycerin = 0,435 %.

Das Glycerin war rein, aber bestätigt wiederum, dass hiesige Weine weit weniger davon enthalten, als die in besseren Verhältnissen erzielten Rhein- oder französichen Weine, so dass der auffällig stark saure Geschmack hiesiger Producte auch durch dem Mangel von Glycerin mit bedingt erscheint.

XXI. Aepfelwein aus Frankfurt a/M. 1875.

Spec. Gew. = 1,00, Säure = 0,483%, Alkohol = 4,40%, Abdampfrückstand = 2,413%, Asche = 0,394%, Glycerin = 0,744%.

In Tabelle gestellt giebt dies folgenden Vergleich:

Rheinweine.

| | | O 2 22 ··· | · | | | |
|------------------------|----------------|------------|----------|----------|--------|-----------|
| Weinsorte. | Spec. Gew. | Säure. | Alhohol. | Extract. | Asche. | Glycerin. |
| Nierst. Kranzb. 1875 | 0,994 | 0,410 | 9,95 | 2,794 | 0,260 | 1,326 |
| Nackenheimer 1874 | 0,993 | 0,420 | 8,63 | 2,536 | 0,216 | 0,978 |
| Nierst Brudersb, 1874 | 4 0,993 | 0,533 | 9,90 | 2,268 | 0,228 | 1,368 |
| (Auslese). | | | | | | |
| Michelsb. Auslese 1874 | l 0,990 | 0,495 | 11,00 | 2,500 | 0,188 | 1,158 |
| Rauenthaler 1874 | 0,996 | 0,683 | 8,63 | 3,020 | 0,210 | 1,196 |
| Nierst. Rehbach 1770 | 0,995 | 0,580 | 9,69 | 4,195 | 0,250 | 1,498 |
| (Auslese). | | | | | | |
| Hochheimer Berg 187 | 0 0,993 | 0,713 | 9,90 | 2,630 | 0,214 | 0,978 |
| Gräfenberger 1868 | 1,000 | 0,517 | 9,90 | 4,390 | 0,190 | 1,664 |
| \mathbf{F}_{1} | ranzösi | sche | Rothw | eine. | | |
| St. Estèphe 1874 | 0,997 | 0,600 | 9,00 | 2,976 | 0,280 | 1,038 |
| Cantenac 1874 | 0,995 | 0,600 | 7,88 | 2,608 | 0,236 | 1,408 |
| Gr. Moulis 1875 | 0,995 | 0,600 | 10,13 | 2,380 | 0,240 | 0,874 |
| Ponjeaux 1875 | 0,995 | 0,600 | 8,63 | 2,534 | 0,216 | 1,102 |
| Fra | nzösisc | he V | Veissy | weine. | | |
| Barsac 1869 | 1,020 | 0,480 | 10,50 | 5,020 | 0,410 | 1,537 |
| Sauternes 1865 | 0,996 | 0,592 | 10,88 | 3,700 | 0,295 | 1,150 |
| | | | | | | |

Auctions weine.

| Weinsorte. | Spec. Gew. | Säure. | Alkohol. | Extract. | Asche. | Glycerin. |
|---------------------|------------|--------|----------|----------|--------|-----------|
| Rothwein | 0,992 | 0,980 | 9,65 | 2,376 | 0,190 | 0,620 1 |
| Champagner | 1,042 | 0,600 | 12,00 | 15,246 | 0,165 | 0,0902 |
| | Jen | aer | Weine. | | | |
| Weisswein 1871 | 0,994 | 0,507 | 7,88 | 2,250 | 0,230 | 0,543 |
| Desgl. 1874 | 0,998 | 0,615 | 5,25 | 1,950 | 0,262 | 0,322 |
| (mit Rohrzucker). | | | | | - | |
| Desgl. 1874 | 1,006 | 0,473 | 6,57 | 3,850 | 0,180 | 0,5408 |
| (mit Stärkezucker). | | | 200 | • | · | |
| Rothwein 1875 | 0,999 | 0,600 | 4,20 | 2,230 | 0,275 | 0,435 |
| 1 | rankfur | ter | Aepfel | wein. | | |
| 1875 | 1,000 | 0.483 | 4.40 | 2.413 | 0.394 | 0.744 |

Dieser Vergleich ergiebt zunächst das sehr brauchbare Resultat hinsichtlich des Glycerins, dass unsere hiesigen (mehr nördlich gelegenen) Weingegenden weit weniger Glycerin erzeugen; bei den zur Untersuchung gezogenen Rheinweinen schwankt das Glycerin zwischen 0,978—1,669, bei den französischen Weinen zwischen 0,874—1,537, die Jenaer Weine ergeben 0,322—0,540. Der hier meist völlig unvermischt gährende Rothwein enthält 0,435 Proc. Der künstlich gefärbte Rothwein aus der Auction giebt auch nur 0,620 Proc. Glycerin, verräth also deutlich den Ursprung und das jedenfalls völlige Kunstfabrikat Champagner enthält überhaupt fast gar kein Glycerin.

Wenn man auch hier und da eine Beziehung zwischen Alkohol und Glycerin zu bemerken glaubt, oder zwischen Abdampfrückstand und Glycerin, so ist es doch nicht möglich, einen festen Anhaltepunkt zu gewinnen. Man könnte wohl den Satz aufstellen, dass starke, gute, unverfälschte Weine aus der Rheingegend, wie aus Bordeaux 1—1,5 Proc. Glycerin enthalten. Für andere Lagen müssen die Untersuchungen noch angestellt werden.

¹⁾ und 0,650 % dextrinähnlichen Stoff.

²⁾ Desgl. mit 0,190 %.

³⁾ Desgl. 0,100 %.

152 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc.

Unverfälschte Weine geben bei der Behandlung des Abdampfrückstandes mit Kalk und Alkohol reines farbloses Glycerin.

Mit Stärkezucker gallisirte Weine zeigen bei dergleichen Behandlung ein Gemenge von Glycerin mit einem Dextrin ähnlichen Körper, jedenfalls denselben, welchen Neubauer gleichfalls beobachtete. Dieser letztere kann leicht vom Glycerin durch Behandlung mit einer Mischung von Alkohol und Aether geschieden werden, in welcher sich dann nur das reine Glycerin löst.

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften dieses Glycerin ähnlichen Körpers wurde bei dieser Untersuchung stets eine Indifferenz beobachtet. Weine, direct auf die Polarisation geprüft, gaben oft dasselbe indifferente Verhalten, namentlich der thatsächlich mit Stärkezucker gallisirte jenenser Wein polarisirte sogar deutlich nach links. Demnach sind diese optischen Prüfungen erst noch weiter zu verfolgen, versprechen aber wahrscheinlich brauchbare Resultate.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

Beiträge zur Chemie der wichtigeren Gummiharze, Harze und Balsame.

Von Mag. pharm. Ed. Hirschsohn. (Fortsetzung.)

Anhang I.

Balsam. Terebinthinae. Es wurde untersucht:

- 1) Terebinthina veneta aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes.
 - 2) Terebinthina communis aus derselben Sammlung.
- 3) Terebinthina communis ebenfalls aus derselben Sammlung.

Alkohol, Aether, Aether-Alkohol, Cloroform und Bleiacetatlösung verhielten sich ebenso wie bei den Coniferenharzen.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung von No. 1 grünlich, No. 2 u. 3 bräunlich.

Ammoniak flüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Salzsäure-Alkohol, conc. engl. Schwefelsäure, die Lösung in Schwefelsäure gegen Alkohol und Wasser, sowie Natroncarbonatlösung zeigten auch hier dieselben Erscheinungen wie bei den Coniferenharzen.

Chlorkalklösung sowie die Prüfung auf Schwefel, Stickstoff, Umbelliferon und Zimmtsäure gaben auch hier negative Resultate.

Petroleumäther löste die Balsame bis auf einen sehr geringen Rückstand und es entfärbte sich Jodlösung beim Zufügen unter Abscheidung von braunen Flocken.

Chloralreagens gab sowohl mit dem Balsam, wie mit dem Verdunstungsrückstande der Petroleumätherlösung bei No. 1 aufangs schwach gelbliche in Rothviolett übergehende Färbung; diese wurde allmählig immer intensiver und am Rande bläulich. Bei No. 2 u. 3 war zuerst eine grüne Färbung zu beobachten, in welcher allmählig rothviolette Streifen entstanden und es ging schliesslich die ganze Mischung in Rothviolett über und bildete sich auch dabei ein blauer Rand.

Anhang II.

Im Anschluss an die ebenbesprochenen Coniferenharze und -balsame will ich hier gleich einige Bemerkungen über die

Resina orenburgensis*) machen. Die mir vorliegende Probe, welche der Sammlung des pharmaceutischen Institutes

^{*)} Ist nach Geiger und Martius das bei Waldbränden im südlichen Russland aus Lärchenbäumen ausfliessende, durch die Hitze veränderte Harz. Geiger, Handbuch der Pharmacie. 2. Auflage. 1843. Band II. Ergänzungsband pag. 290.

angehört, bildet unregelmässig geformte (wie geschmolzene) Massen von schwarzbrauner Farbe. Bruch eben und glänzend. Splitter sind an den Rändern durchscheinend. Der Geruch ist Vanilla-ähnlich, geht aber beim Verreiben zwischen den Fingern in einen dem Ol. Pini silv. ähnlichen über. Das Pulver ist hellbraun gefärbt.

Alkohol löste dieses Harz bis auf die vorhandenen Pflanzenüberreste zu einer gelbbraun gefärbten Lösung.

Bleiacetat gab mit dieser Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löste.

Eisenchlorid färbte dunkelgrün.

Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Aether-Alkohol verhielt sich ähnlich dem Alkohol (die Lösung war trübe).

Aether und Chloroform lösten nur geringe Mengen und färbten sich dabei schwach gelb.

Bromlösung färbte bräunlich.

Salzsaurer Alkohol löste allmählig mit brauner Farbe. Conc. engl. Schwefelsäure gab eine gelbbraun gefärbte Lösung, die mit Alkohol klar und violettgefärbt wurde. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in schmutzig violetten Flocken.

Natroncarbonatlösung gab schon bei gewöhnlicher Temperatur einen hellgelb gefärbten Auszug; durch Kochen wurde ein dunkler gefärbter erhalten. Beim Uebersättigen mit Essigsäure wurden in beiden Fällen Flocken gefällt.

Auch hier gab Chlorkalklösung, so wie die Prüfung auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon durchaus negative Resultate.

Der mit Petroleumäther erhaltene Auszug war farblos, veränderte die Farbe der Jodlösung nicht und hinterliess beim Verdunsten einen fast farblosen Rückstand, dessen Menge bei 120° C. getrocknet 4,29°/0 vom Gesammtgewichte der Drogue betrug.

Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand vor dem Erwärmen auf 120°C. allmählig blauviolett, Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten gelbbraun.

Fasst man die erhaltenen Resultate zusammen, so erhält man Folgendes:

- 1) Eisenchlorid färbt die Alkohollösung grün.
- 2) Alkohol löst vollkommen.
- 3) Chloroform und Aether lösen nur wenig, ebenso Petroleumäther (4,29)
- 4) Die Lösung des Harzes in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare violette Mischung. Wasser fällt aus der Schwefelsäurelösung Harz in missf. violetten Flocken.
- Bleiacetat giebt einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.
- Natroncarbonatlösung löst zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur.
- Die Farbe der Jodlösung wird durch den Petroleumätherauszug nicht verändert.
- Chloralreagens f\u00e4rbt den Verdunstungsr\u00fcckstand des Petroleum\u00e4therauszuges blauviolett.

Von diesen aufgezählten Reactionen besitzt Resina orenburgens, nur noch die unter No. 2, 5 u. 6 aufgezählten mit den Coniferenharzen gemeinsam, während die Uebrigen abweichend sind.

Anhang III.

Als Beleg dafür, dass sich Coniferenharze und Balsame leicht als Beimengung harziger Droguen erkennen lassen, diene Folgendes:

Vor einiger Zeit erhielt ich ein aus St. Petersburg bezogenes

Galbanum depuratum, welches sich durch die weiche Consistenz, die es dem frischen persischen Galbanum ähnlich nachte, und die Halbdurchsichtigkeit auszeichnete. Der Beruch dagegen deutete auf levantisches Galbanum, dessen Begenwart auch durch die folgende Untersuchung bestätigt zird.

156 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummibarze etc.

Alkohol, Aether, Chlorofom lösten das Harz bis auf einen geringen Rückstand.

Bleiacetat gab einen starken Niederschlag, der sich beim Erwärmen nur wenig löste. (Beim unverfälschten Galbanum entsteht nur eine Trübung.)

Eisenchlorid färbte dunkler.

Natron carbon atlösung gab einen gelblichen Auszug aus dem durch Essigsäure Flocken gefällt wurden. (Galbanum giebt einen Auszug, welcher von Essigsäure nicht gefällt wird.)

Schwefel konnte nicht nachgewiesen werden. (Abwesenheit von Sagapen etc.)

Chlorkalklösung färbte das Harz nicht. (Abwesenheit von Ammoniak.)

Eine Probe des Harzes mit Alkohol befeuchtet und mit Salzsäure oder Salpetersäure übergossen, gab eine rosa Färbung, welche in Violett überging (wie levantisches Galbanum.)

Petroleumäther löste grössere Mengen und gab einen gelblich gefärbten Auszug, der Jodlösung sofort entfärbte unter Abscheidung von braunen Flocken. (Beim ächten Galbanum ist der Auszug farblos und derselbe verändert die violette Farbe der Jodlösung nicht.)

Beim Verdunsten des Petroleumätherauszuges hinterblieb eine grosse Menge eines gelblich gefärbten Rückstandes, welcher nach Terpenthin und Galbanum roch.

Salzsäure und Salpetersäure gaben mit diesem Rückstande dieselben Färbungen, wie das Harz (also Reactionen d. levantischen Galbanum.)

Bromdämpfe färbten gelb (wie levantisches Galbanum.)
Fröhde's Reagens löste mit gelbbrauner Farbe (wie das gegenwärtig im Handel erscheinende levant. Galbanum.)

Chloralreagens anfangs grün, allmählig bildeten sich violette Streifen, die in blauviolette übergingen, und ging schliesslich Alles in Dunkel-blauviolett über. Die quantitative Analyse, welche nach derselben Methode wie das Galbanum, Ammoniak etc. ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

1,3 g. gaben an Petroleumäther 0,725 g. = 56,54 $^{\circ}/_{\circ}$

Auf 120° C. erwärmt hinter-

blieben 0.532 - 42.96%

Hierauf wurden v. Aether gelöst 0,4367 - = 33,40 -

Hierauf löste 95% tiger Alkohol 0,0145 -= 1,12 -

Nach dieser Behandlung extra-

hirte Wasser 0,0540 - = 4,16 -

Der unlösliche Rückstand wog 0,0586 - = $\frac{4,51}{99,73}$ %

Der nach dem Erwärmen auf 120°C. hinterbliebene Rückstand des Petroleumätherauszuges war spröde, löste sich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nur wenig löste (wie die Coniferenharze).

Natroncarbonatlösung gab einen gelblichen Auszug, welcher von Essigsäure gefällt wurde (Coniferenharz).

Die grosse Menge $(42,96\,^{\circ})_0$) des von Petroleumäther extrahirten Harzes beweist die Anwesenheit eines in Petroleumäther leicht löslichen Harzes, wie Copal, Dammar, Mastix, Elemi, Coniferenharz oder Balsam, Olibanum und einige andere.

Die Consistenz sowohl als auch das Verhalten gegen Eisenchlorid und der Aetherlösung gegen Alkohol schliesst die Anwesenheit von Copal, Mastix und Dammar aus, dazu kommt noch der Preis, welcher es eben nicht vortheilhaft erscheinen lässt, eine Verfälschung mit den genannten Harzen auszuführen. Von diesem Gesichtspunkte aus sowohl, als auch durch das Verhalten zu Natroncarbonat wie auch den Geruch des Petroleumätherauszuges, können ebenfalls Elemi, Olibanum und einige andere ausgeschlossen werden.

Es bleiben also nur noch die Coniferenharze und Terpenthine und sprechen für ihre Anwesenheit nicht allein der Geruch, ondern auch die meisten Reactionen. Nach diesen Resultaten stehe ich nicht an, die vorliegende Galbanumprobe als it Terpenthin verfälscht zu erklären und zwar nach der grossen lenge des von Petroleumäther extrahirten Harzes auf die nwesenheit von mindestens 50 % zu schliessen. Die geringe

Menge, welche von Wasser gelöst wurde (b. echtem levantischem Galbanum schwankt sie zwischen $8-15\,^0\!/_0$) sowie der geringe unlösliche Rückstand (bei levant, zwischen 11 bis $23\,^0\!/_0$ schwankend) macht es wahrscheinlich, dass das vorliegende Galbanum depuratum in der Weise dargestellt worden, dass gleiche Mengen käuflichen levantischen Galbanums und gewöhnlichen Terpenthins zusammengeschmolzen und colirt wurden.

VII. Canadahalsam lag mir in folgenden Proben vor:

- 1) Canadabalsam aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes.
 - 2) Canadabalsam aus der Martiny'schen Sammlung.
- 3) Eine als Bals. de Mecca bezeichnete Probe der Martiny'schen Sammlung.

Alkohol und Aetheralkohol lösten nur zum Theil mit Hinterlassung weisser Flocken.

Chloroform und Aether gaben eine klare Lösung. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Alkohol wurden Flocken ausgeschieden.

Bromlösung, dem in Chloroform gelösten Balsam zugefügt, gab keine besondere Erscheinung.

Bleiacetat gab mit dem alkoholischen Auszuge einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen bis zum Kochen nur zum geringen Theil löste.

Eisenchlorid färbte nicht, rief aber nach einigen Secunden eine Trübung hervor, welche beim Kochen wie auch nach Zusatz von Aether verschwand.

Ammoniakflüssigkeit gab mit dem alkoholischen Auszuge eine trübe Mischung.

Salzsäure-Alkohol färbte sich in Berührung mit dem Balsam gelbbraun.

Conc. engl. Schwefelsäure löste ebenfalls mit gelbbrauner Farbe, aus welcher Lösung Alkohol Harz in hellbraunen Klumpen und Wasser dasselbe in weisslichen Flocken ausschied.

Natroncarbonatlösung färbte sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen mit dem CanadaEd. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 159

balsam und wurde die kalt bereitete Lösung durch Uebersättigen mit Essigsäure nicht getrübt, während bei dem durch Kochen erhaltenen Auszuge eine geringe Trübung zu bemerken war.

Negativ fiel die Prüfung auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure, Umbelliferon, sowie diejenige mit Chlorkalklösung aus.

Petroleumäther löste bis auf einen aus weissen Flocken bestehenden Rückstand. Fügte man der Petroleumätherlösung mehr Petroleumäther zu, so entstand eine Trübung.

Jodlösung wurde sofort entfärbt unter Abscheidung brauner Flocken.

Chloralreagens färbte sowohl den Balsam wie den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges zuerst gelblich, allmählig ging diese Färbung in Rothviolett über.

Fröhde's Reagens und Schwefelsäure geben gelbbraune Solutionen.

Die im Folgenden aufgeführten Reactionen wären nach den eben erhaltenen Resultaten als charakteristisch für den Canadabalsam anzuführen.

- 1) Alkohol und Aetheralkohol lösen nur zum Theil.
- 2) Die ätherische Lösung wird von Alkohol getrübt.
- Bleiacetat giebt einen Niederschlag, der beim Kochen unlöslich ist.
- 4) Eisenchlorid giebt nach einigen Secunden eine Trübung, welche beim Erwärmen wie nach Aetherzusatz verschwindet.
- 5) Natroncarbonatlösung nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nichts auf.
- Chloralreagens f\u00e4rbt gelblich, allm\u00e4hlig in Rothviolett \u00fcbergehend.

Als Unterscheidungsmerkmale des Canadabalsams vom Terpenthin können hier sehr gut die unter No. 1, 2, 4 u. 5 aufgeführten Reactionen dienen. Das unter No. 5 aufgeführte Verhalten könnte noch benutzt werden zum Nachweise einer etwa vorkommenden Verfälschung mit Terpenthin, indem, wie wir schon gesehen, Terpenthin schon bei gewöhnlicher Tem-

160 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc.

1172

peratur, noch mehr beim Kochen, von Natroncarbonatlösung aufgenommen wird und Essigsäure aus dieser Lösung Harz in Flocken fällt. Bei einem unverfälschten Canadabalsam darf entweder keine oder nur eine sehr geringe Trübung eintreten.

VIII. Meccabalsam hatte ich in folgenden Proben zur Verfügung:

- 1) Meccabalsam aus der Martiny'schen Sammlung.
- 2) Meccabalsam aus derselben Sammlung.
- Meccabalsam von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen.
- 4) Meccabals am ebenfalls aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes.
 - 5) Meccabalsam aus derselben Sammlung.

Für die Aechtheit dieser Proben kann ich keine Verantwortung übernehmen.

Alle eben angeführten Proben des Meccabalsams lösten sich in Alkohol und Aether fast vollkommen, die Lösung war schwach trübe.

Aether-Alkohol gab eine klare Mischung. Die ätherische Lösung wurde nach Zusatz von Alkohol klar.

Bleiacetat der alkoholischen Lösung zugefügt, gab aus No. 2 — 5 eine schwache Trübung, welche beim Erwärmen verschwand; No. 1 blieb nach Zusatz von Bleiacetat klar.

Eisenchlorid liess keine auffallende Veränderung wahrnehmen.

Ammoniakflüssigkeit gab eine trübe Mischung. Chloroform löste vollkommen.

Bromlösung, dieser Lösung zugesetzt, färbte gelblich und ging diese Färbung allmählig in ein helles Grün über.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit dem Balsam hellbraun.

Schwefelsäure löste den Meccabalsam gelbbraun und gab diese Lösung mit Alkohol eine trübe rothbraune, allmählig in Violett übergehende Mischung. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in weissen Flocken. Natroncarbon'atlösung gab dieselben Erscheinungen wie beim Canadabalsam, nur wurde der durch Kochen erhaltene Auszug beim Uebersättigen mit Essigsäure stärker getrübt.

Auch hier war die Prüfung auf Stickstoff, Schwefel, Zimmtsäure und Umbelliferon, sowie diejenige mit der Chlorkalklösung von negativem Erfolg.

Petroleumäther löste bis auf einen geringen Rückstand und es verhielt sich Jodlösung zu dieser Lösung, so wie beim Canadabalsam angegeben.

Chloralreagens färbte auch hier den Balsam für sich, wie auch den Verdunstungsrückstand der Petroleumlösung allmählig bei No. 1 blaugrün und bei No. 2 — 5 grün.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens zeigten dasselbe Verhalten wie beim Canadabalsam.

Auch hier will ich, der besseren Uebersicht wegen, die wichtigsten Erscheinungen, welche der Meccabalsam gegen Reagentien darbietet in Folgendem vorführen.

- 1) Alkohol und Aether geben eine fast vollkommene Lösung.
 - 2) Aether-Alkohol löst klar.
- 3) Bleiacetat giebt entweder keine oder nur eine geringe Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet.
 - 4) Eisenchlorid giebt keine Reaction.
- 5) Chloralreagens färbt allmählig blaugrün oder grün. Die meisten (mit Ausnahme der des Aethers) der aufgeführten Reactionen können zur Unterscheidung des Meccabalsams vom Canadabalsam benutzt werden. Die unter No. 2 und 3 aufgeführten Reactionen könnte man auch zum Nachweis einer Verfälschung mit Canadabalsam benutzen, da Canadabalsam, in ätherischer Lösung mit Alkohol versetzt, trübe wird und Bleiacetat mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag giebt, der sich beim Erwärmen nicht löst. Was die Unterscheidung oder eine Verfälschung mit Terpenthin betrifft, so können dazu das Verhalten der Natroncarbonatlösung, des Chloralreagens und des Bleiacetats benutzt werden.

162 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc.

IX. Copaivabalsam. Es wurden folgende Sorten untersucht:

- 1) Balsamum Copaivae brasil. aus der Martiny'schen Sammlung. Dünnflüssig und rheinweingelb gefärbt.
- Balsamum Copaivae brasil. aus derselben Sammlung. Dunkler als die vorige Probe.
- 3) Balsamum Copaivae de Para 1867 von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen. Farbe wie bei No. 1, aber dickflüssiger.
- 4) Balsamum Copaivae de Maranham gleichfalls 1867 von Gehe bezogen. Farbe wie bei No. 2 sonst wie No. 3.
- 5) Balsamum Copaivae von Gehe unter der Bezeichnung "Gurjonbalsam" aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Wie No. 4. Ist kein Gurjonbalsam, da er in Benzin gelöst keine Fluorescenz zeigt, sowie beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr nicht dick wird und die Flückiger'sche Reaction mit Salpeter- und Schwefelsäure nicht giebt, welche Reaction beim echten Gurjonbalsam eintreten muss.
- 6) Balsamum Copaivae, aus der Sammlung des pharmac. Institutes. Dunkelgelb, dickflüssig.
- 7) Balsamum Copaivae antillor., aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 1.

Alkohol gab mit allen Proben eine trübe Mischung (bei No. 2 war die Trübung nur schwach.)

Aether-Alkohol gab mit No. 1, 2 und 7 eine klare Mischung, mit No. 3 eine trübe Mischung.

Aether und Chloroform eine klare Lösung.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Lösung eine geringe Trübung, welche beim Erwärmen verschwand.

Ammoniakflüssigkeit fällte die alkoholische Lösung.

Eisenchlorid rief keine Reaction hervor.

Bromlösung dem in Chloroform gelösten Balsam zugefügt (3 Tropfen Balsam, 1 Cl. Chloroform und 5 Tropfen

Bromlösung), färbt die Lösung der No. 1, 4 und 7 zuerst gelblich, rasch in Violett und endlich Blau übergehend, letztere Färbung änderte sich beim Stehen in Grün. No. 2, 3 und 5 blieben farblos, No. 6 grünlich gelb in bräunlich.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit No. 1 rothbraun, No. 3, 5 und 7 braun, No. 4 grünlich und endlich mit No. 2 grün.

Conc. engl. Schwefelsäure gab eine gelbbraune Lösung, welche sich mit Alkohol zu einer trüben braunen in Rothviolett übergehenden Flüssigkeit mischte. Wasser der Schwefelsäurelösung zugefügt, bewirkte Ausscheidung von braunem Harz und Oel.

Schüttelte man Copaivabalsam mit Natroncarbonatlösung, filtrirte und übersättigte das Filtrat mit Essigsäure, so wurde nur eine Trübung des Auszuges bemerkbar. In dem durch Kochen erhaltenen Auszuge wurde durch Essigsäure eine stärkere Trübung hervorgerufen.

Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon liessen sich nicht nachweisen.

Chlorkalklösung gab negative Resultate.

Gleiche Volumina Copaivabalsam und Petroleumäther gaben eine klare Mischung, welche nach Zusatz von mehr Petroleumäther (d. 3-4 fachen Menge) bei No. 1-6 durch Abscheidung von Flocken getrübt wurde, No. 7 blieb hierbei klar.

Jodlösung wurde sofort entfärbt unter Abscheidung von braunen Flocken.

Chloralreagens färbte No. 1, 2, 4 und 7 zuerst gelblich, durch Violett in Bräunlich übergehend, No. 3 und 5 zuerst rosa in Bräunlich, No. 6 röthlich in Bräunlich.*)

Das von Prof. Flückiger empfohlene Reagens auf Furjonbalsam. (Lösen 1 Tropfen des Balsams in 19 Tropfen

^{*)} Nach Prof. Dragendorff giebt Ol. Copaivae folgende Reactionen; hloralreagens allmählig dunkelgrün, Bromlösung tiefblau, Salzsäure-Alphol tief violettroth.

164 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d wichtig. Gummibarze etc.

Schwefelkohlenstoff und Zumischen eines Tropfens eines Gemisches von gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Salpetersäure) bewirkte folgende Erscheinungen: Der Schwefelkohlenstoff färbte sich bei No. 1 und 2 gelblich in Hellbraun, bei No. 3, 4 und 7 hellrosa in Hellviolett, No. 5 rothviolett in Bräunlich, No. 6 bräunlich.

Die abgehandelten Copaivabalsamproben zeigen zu Reagentien ein verschiedenes Verhalten und will ich desshalb der besseren Uebersicht wegen folgendes Schema aufstellen:

- I. Die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt, giebt eine klare Mischung (No. 1, 2 und 7.)
- A. Bromlösung färbt den in Chloroform gelösten Balsam erst gelblich, rasch in Violett und Blau übergehend. (No. 1 und 7.)
- a) Die Petroleumäthermischung mit dem 3fachen Volumen Petroleumäther versetzt, wird trübe (No. 1.)

Balsamum Copaivae brasil.

b) Die Petroleumlösung giebt mit mehr Petr. eine klare Mischung (No. 7.)

Balsamum Copaivae antillor.

B. Bromlösung wird entfärbt (No. 2.)

Balsamum Copaivae brasil.

- II. Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine trübe Mischung (No. 3-6.)
- A. Bromlösung färbt gelblich in Violett und Blau übergehend (No. 4.)

Balsamum Copaivae Maranham.

B. Bromlösung färbt grünlich gelb (No. 6.)

Balsamum Copaivae?

C. Bromlösung färbt nicht (No. 3 und 5.)

Balsamum Copaivae de Para.
(Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

B. Monatsbericht.

Ueber Aethylderivate der Salicylsäure

berichtet Christ. Göttig.

I. Salicylsäuremonoäthyläther. Verfasser leitete Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Salicylsäure, so lange dasselbe noch absorbirt wurde. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, welches mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen, dann getrocknet und durch Destillation rein erhalten wurde.

Nach Ch. Göttig verläuft die Reaction folgendermaassen:

- 1) $C^2 H^5 OH + HCl = C^2 H^5 Cl + H^2 O;$
- 2) $C^6 H^4 \frac{OH}{COOH} + C^2 H^5 Cl = C^6 H^4 \frac{OH}{COOC^2 H^5} + HCl.$

II. Salicylsäurediäthyläther. Aus dem Monoäthyläther erhielt Verfasser den Diäthyläther durch mehrstündiges Erhitzen der Kaliumverbindung ${\rm C^6\,H^4}_{\rm COOC^2\,H^5}^{\rm OK}$ mit der äquivalenten Menge Jodäthyl auf etwa 160° im zugeschmolzenen Glasrohre. Die erhitzte Masse wurde mit Wasser behandelt, wobei sich der Diäthyläther als ölige Substanz ausschied. Der Aether entsteht nach folgender Gleichung:

$$C^{6}H^{4}\frac{OK}{COOC^{2}H^{5}} + C^{2}H^{5}J = KJ + C^{6}H^{4}\frac{OC^{2}H^{5}}{COOC^{2}H^{5}}$$

Der Salicylsäurediäthyläther ist eine farblose Flüssigkeit von 1,1005 spec. Gew., deren Geruch an den des Wintergrünöls erinnert, reagirt neutral und ist in Wasser wenig, in Alkohol jedoch in grösserer Menge löslich. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1473.).

Erschöpfende Bromirung aromatischer Körper.

Emil Gessner übernahm, im Anschluss an die von anderen Chemikern in der letzten Zeit ausgeführte erschöpfende Chlorirung zahlreicher organischer Körper, die erschöpfende I. h. bei möglichst hoher Temperatur durchgeführte Bromirung verschiedener Körper aus der aromatischen Reihe. Bei der Chlorirung wurden schliesslich immer wieder dieselben 3 bis 4 Chlorkohlenstoffe beziehungsweise Perchlorbenzol (Perchlor-

diphenyl), Perchlormethan und Perchloräthan erhalten.

Benzol C⁶H⁶. Das höchste bisher bekannte Bromsubstitutionsproduct des Benzols ist das Pentabrombenzol. Zur Darstellung von Hexabrombenzol liess Verfasser jodhaltiges Brom tropfenweise in gekühltes Benzol fallen; es erfolgte eine sehr heftige Entwicklung von HBr und war schon nach kurzer Zeit eine krystallinische Masse - wahrscheinlich C⁶H⁴Br² und C⁶H³Br³. Diese Masse wurde in nicht zu grossen Parthien mit überschüssigem Brom eingeschmolzen und zunächst auf 80 - 100° erhitzt. Die Temperatur wurde von 50 zu 50° allmählich auf 350 — 400° gesteigert. Nach 20-30 stündigem Erhitzen auf diese Temperatur hatte alle Bromwasserstoffentwicklung aufgehört, nachdem im ganzen circa 150 Stunden erhitzt war. Das so erhaltene Endproduct wurde mit wässriger Natronlauge extrahirt, um alles freie Brom und Jod wegzunehmen, dann aus siedendem Toluol umkrystallisirt, mit Alkohol ausgewaschen und zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt. Es war reines Perbrombenzol C⁶ Br⁶, in sehr schönen, langen, glänzenden Nadeln erhält man es aus einer gesättigten, heissen Chloroformlösung. In Alkohol und Aether ist C⁶ Br⁶ fast unlöslich.

Das Toluol C⁶ H⁵. CH³ wurde ebenfalls erschöpfend bromirt. Es entstanden als Endresultate Perbrombenzol und Perbrommethan, entsprechend der Gleichung:

 $C^6 H^5 \cdot CH^3 + 9 Br^2 = C^6 Br^6 + CBr^4 + 8 HBr.$

Das Azobenzol (C⁶ H⁵)² N² lieferte als einziges Reactionsproduct Perbrombenzol, aller Stickstoff war somit abgespalten und die Einwirkung des Broms nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

 $\frac{\mathrm{C^6H^5N}}{\| + 11\,\mathrm{Br^2}} = 2\,\mathrm{C^6\,Br^6} + 10\,\mathrm{HBr} + \mathrm{N^2}.$

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1505.). C. J.

Salzsaures Rosanilin.

Wir entnehmen einem Berichte von Wurtz über Rosanilin und Fuchsin Folgendes:

Der unter dem Namen Rosanilin bekannte Körper entsteht durch Oxydation, resp. durch Wasserstoffentziehung

aus einem Gemisch von Anilin und Toluidin. $2 C^7 H^9 N + C^6 H^7 N + 3 O = C^{20} H^{19} N^3 + 3 H^2 O$.

Die Technik führt diese Oxydation auf 2 wesentlich von einander verschiedene Arten aus.

Entweder es wird das Anilin des Handels, d. h. eine Mischung von Anilin und Toluïdin, mit einer concentrirten Arsensäurelösung der Wirkung gespannter Dämpfe in eigens dazu construirten Kesseln, die ein zeitweiliges Umrühren der Masse gestatten, ausgesetzt. Bei dieser Operation bildet sich im Wesentlichen arsenigsaures und arsensaures Rosanilin, die durch Wasser unter Mitwirkung gespannter Dämpfe aus der Masse ausgezogen werden. Um aus diesem Arseniat und Arsenit das Chlorhydrat des Rosanilins zu erhalten, wird deren Lösung mit viel Meersalz versetzt, was eine doppelte Wirkung ausübt.

Erstens vollzieht es die Umsetzung in Chlorhydrat und 2tens bewirkt es die Ausscheidung dieses, indem es in concentrirter Salzlauge unlöslich ist. Die arsenige und Arsensäure werden bei diesem Vorgang an Natron gebunden und bleiben in Lösung, während das Chlor des Chlornatriums mit dem Rosanilin zu Chlorhydrat zusammentritt, welch letzteres sich in der Salzlösung auf der Oberfläche ausscheidet. Es wird nun gesammelt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Aus der Mutterlauge wird durch Fällen mit Soda, Wiederauflösen in Salzsäure und Ausscheidung durch Kochsalz eine gelbliche Handelssorte dargestellt, die neben Rosanilin noch Chrysanilin enthält.

Um aus dem Chlorhydrat reines Rosanilin abzuscheiden, behandelt man mit Natronhydrat in der Wärme und erhält beim Abkühlen Rosanilin ausgeschieden in wenig gefärbten Krystallen. Oder es wird das Chlorhydrat durch Kalkwasser unter Druck in der Wärme zersetzt und aus den durch Abkühlen erhaltenen Krystallen durch Alkohol das Rosanilin aufgenommen, wobei das Chrysanilin zurückbleibt.

Die 2te Fabrikationsmethode des Rosanilins schreibt die Behandlung von Toluïdin-haltigem Anilin mit Nitrobenzol, Eisen und Salzsäure vor. Das Anilin wird hierbei nicht direct durch die Nitrogruppe des Nitrobenzols oxydirt, es bildet vielmehr das Eisen, resp. seine Oxydationsstufen den Sauerstoffvermittler zum Anilin.

Man nimmt an, dass bei der hohen Temperatur während er Operation der chemische Vorgang in der Weise stattfinde, dass sich aus Eisen und Salzsäure Eisenchlorür bildet, dieses oxydirt sich auf Kosten der Nitrogruppe und wird andererseits wieder durch das Anilin reducirt, um sich sofort wieder von Neuem von der Nitrogruppe oxydiren zu lassen. Dieser Process geht beständig in einander über, bis sämmtliches Anilin zu Rosanilin oxydirt ist. In der hierbei resultirenden Masse sind noch bei 25% Anilin enthalten, welches entfernt wird, indem man in Salzsäure auflöst, mit Kalk genau neutralisirt und destillirt. Es geht alsdann das Anilin mit den Wasserdämpfen fort und das entstandene Chlorcalcium bewirkt die Ausscheidung vom Chlorhydrat des Rosanilins, das nur noch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden muss. (Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Ser. Tom. XXIV. pag. 18.).

Platonitrite.

Ueber die interessanten Doppelnitrite von Platinoxydul mit Kalium, Natrium, Ammonium, Silber u. s. w. berichtet L. F. Nilson.

Kaliumplatonitrit. K^2 . $4\,\mathrm{NO}^2$. Pt krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen, K^2 . $4\,\mathrm{NO}^2$. Pt $+2\,\mathrm{H}^2\,\mathrm{O}$ in grossen verwitternden, rhombischen Tafeln. Das wasserfreie Salz, welches man durch die Umsetzung $2\,\mathrm{KCl}$. PtCl² $+4\,\mathrm{KNO}^2=K^2$. $4\,\mathrm{NO}^2$. Pt $+4\,\mathrm{KCl}$ erhält, bildet das Material für die Darstellung der übrigen Salze. Durch AgNO³ wird es in Silberplatonitrit, dies durch BaCl³ in Bariumplatonitrit übergeführt und aus diesen beiden Salzen lassen sich dann die übrigen durch doppelte Zersetzung mit äquivalenten Mengen Chloriden und Sulfaten darstellen.

Rubidiumplatonitrit. Rb². 4 NO². Pt u. Rb². 4 NO². Pt + 2 H² O sind den entsprechenden Kaliumverbindungen vollkommen ähnlich.

Ammonium platonitrit. $(NH^4)^2 \cdot 4NO^2 \cdot Pt + 2H^2O$ bildet brillante, farblose, luftbeständige, prismatische Krystalle.

Natriumplatonitrit. Na². 4NO². Pt krystallisirt in langen, farblosen, luftbeständigen Prismen.

Silberplatonitrit. Ag². 4 NO². Pt bildet schöne, gelbe, monokline Prismen, die sehr schwer löslich sind. Um diese Verbindung kaliumfrei zu erhalten, muss sie wenigstens dreimal mit überschüssigem AgNO³ umkrystallisirt werden.

Calciumplatonitrit. Ca . $4\,\mathrm{NO^2}$. Pt $+5\,\mathrm{H^2\,O}$. Gelbliche , dünne , leicht lösliche Prismen , die an feuchter Luft beständig sind, an trockner verwittern.

Strontiumplatonitrit $Sr.4NO^2.Pt+3H^2O$ krystallisirt in schwach gelblichen, grossen, fettglänzenden Tafeln; ebenso das Bariumplatonitrit.

Manganplatonitrit. Mn. 4 NO². Pt + 9 H² O bildet grosse, schön rosenrothe, vierseitige Prismen, die beim Aufbewahren an der Luft allmählig dunkler werden.

Cobaltplatonitrit. Co . $4\,\mathrm{NO^2}$. Pt $+\,8\,\mathrm{H^2\,O}$ krystallisirt in prachtvollen, rothen Tafeln, die luftbeständig und leicht löslich sind. Das ebenso zusammengesetzte Nickelplatonitrit bildet schön grüne Tafeln. Alle drei letzteren Salze werden beim Erhitzen auf $100^{\,0}$ zersetzt.

Cadmiumplatonitrit. Cd. $4\,\mathrm{NO^2}$. Pt $+3\,\mathrm{H^2\,O}$. Grosse, glänzende, schwach gelbe Prismen, die luftbeständig und leicht löslich sind. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1722.) C. J.

Aromatische Arsenverbindungen.

Phenylarsenchlorür C⁶ H⁵ As Cl² erhielt A. Michaelis durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler war die Reaction beendet, es hatte sich ein schwerer Niederschlag abgesetzt (Sublimat) und die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen. Die Flüssigkeit wurde decantirt, der feste Rückstand mit As Cl³ ausgezogen und C⁶ H⁵ As Cl² von dem überschüssigen As Cl³ durch fractionirte Destillation getrennt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

 $2 \text{ As Cl}^3 + \text{Hg}(C^6 \text{ H}^5)^2 = 2 C^6 \text{ H}^5 \text{ As Cl}^2 + \text{Hg Cl}^2$.

Das Phenylarsenchlorür ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht, von Wasser nicht verändert, aber von Alkalien leicht gelöst wird, wahrscheinlich nach folgendem Schema:

 $C^6 H^5 AsCl^2 + 2 K^2 O = C^6 H^5 As(OK)^2 + 2 KCl.$

Phenylarsentetrachlorid. Das Phenylarsenchlorür addirt sehr leicht unter starker Wärmeentwicklung Chlor beim Sätigen mit Chlorgas; das überschüssige Chlor wird durch Kohensäure entfernt. Es entsteht flüssiges Phenylarsentetrachloid, C⁶ H⁵ As Cl⁴, welches sich mit Wasser lebhaft zersetzt, dem zuerst, wie es scheint, ein festes Oxychlorid gebildet, 38 mit mehr Wasser leicht in die Monophenylarsinsäure

C⁶ H⁵ As O (OH)² übergeht. Dieselbe krystallirt sehr leicht in langen, weissen Nadeln, ist in kaltem H2O ziemlich, in

heissem sehr leicht löslich. -

Bei der fractionirten Destillation des C⁶ H⁵ As Cl² blieb immer ein höher siedender Rückstand; durch wiederholte Destillation und Filtration gereinigt, bildete er eine dicke ölige Flüssigkeit und erwies sich als Diphenylarsenchlorur

(C6 H5)2 As Cl.

Diphenylarsentrichlorid (C⁶ H⁵)² As Cl³: Das Diphenylarsenchlorur addirt sehr begierig unter starker Erwärmung Chlor und wird zu obigem festem Trichlorid. (C⁶ H⁵)² AsCl³ ist gelb, schmilzt bei 1740 und erstarrt krystallinisch. Mit H² O zersetzt es sich beim Erwärmen, indem zuerst eine Flüssigkeit, wahrscheinlich das entsprechende Oxychlorid entsteht, welches bei längerem Kochen weiter zersetzt wird. Bei Erkalten krystallisirt in feinen Nadeln die Diphenylarsinsäure (C6 H5)2 As O (OH), welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Ag NO³ einen weissen Niederschlag von Diphenylarsinsaurem Silber (C6 H5)2 As O (OAg). (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1566.). C. J.

Einwirkung des Broms auf Natriumäthylat.

M. Barth liess Brom in Dampfform auf Natriumäthylat C² H⁵ ONa einwirken, indem die Bromdämpfe durch eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe aus einer Flasche mit flüssigem Brom in den Entwickelungskolben gesogen wurden. Als Resultate der Einwirkung liessen sich constatiren: Essigäther, Bromwasserstoffsäure, Bromal, Bromäthyl, wenig bromsaures Natron und Bromnatrium. Eine Erklärung für diese Beobachtungen lässt sich nach dem Verfasser finden, wenn man die Einwirkung des Broms auf das Aethylat nach drei Seiten hin betrachtet:

- 1) Entziehung des Natriums, Verbindung mit dem Aethyl als solchen, unter Bildung von Bromnatrium, Bromäthyl und bromsaurem Natron, welches letztere sich während der ersten heftigeren Einwirkungen allerdings zersetzt und nur bei der zuletzt eintretenden weniger heftigen Absorption erhalten bleibt:
 - $3 C^{2} H^{5} ONa + 6 Br = 3 C^{2} H^{5} Br + 2 Na Br + Na Br O^{3}$
- 2) Oxydirende Einwirkung des Broms unter Bildung von Essigäther, Bromnatrium und Bromwasserstoff:

$2 C^2 H^5 ONa + 4 Br = 2 NaBr + 2 HBr + CH^3 COO C^2 H^5$.

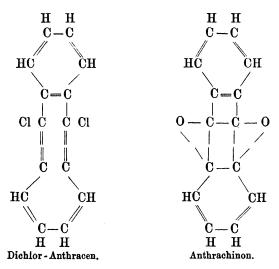
3) Oxydirende und zugleich substituirende Wirkung, indem das Brom das C²H⁵ONa in Bromnatrium, Bromwasserstoff und Aldehyd zersetzt und in dem Aldehyd zugleich drei Wasserstoffatome substituirt, so dass daraus Tribromaldehyd oder Bromal wird:

$$C^{2}H^{5}ONa + 8Br = NaBr + 4HBr + CBr^{3}COH$$
. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1455.).

Alizarin aus Anthracensulfosäure,

darzustellen, hält Auerbach für unmöglich, weil die Anthracensulfosäure durch Oxydation kein Anthrachinon, sondern nur eine isomerische Sulfosäure neben Anthrachinonsulfosäure gebe.

Wird Anthracen mit Chlor behandelt, so entsteht ein Körper, welcher 2 H - Atome gegen 2 Cl - Atome ausgetauscht hat (Dichlor - anthracen). Durch Oxydationsmittel wie Cr O³, Mn O² etc. wird Chlor aus und Sauerstoff nach folgender Formel eingeschoben.



Wird nach Perkin Dichlor-Anthracen mit SO³ behandelt, o entsteht zunächst Dichlor-sulfo-anthracensäure durch weiere Behandlung mit SO³ werden die Chloratome oxydirt, O tritt an die Stellen des Chlors, SO² entweicht und es entsteht Anthrachinon - bisulfo - säure.

Wird Anthracensulfosäure oxydirt, so entsteht kein Anthrachinon, sondern eine Anthrachinonsulfosäure. Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass die SO³ irgend einen anderen Platz in dem Anthracen einnehme, als das Chlor, nur dass, bei der Oxydation der Anthracensulfosäure, die SO³ ihre Stellung wegen des Sauerstoffes verändert. Im Gegentheil muss der Sauerstoff in dieser Anthrachinonsulfosäure anders gruppirt sein als in der, welche durch Behandlung des Anthrachinons mit Schwefelsäure erhalten wird. Diese beiden Säuren können nur isomerisch sein. Alizarin wurde nach keiner dieser Methoden erhalten.

Verf. versuchte ferner Anthrachinonsulfosäure aus Bichlor anthracen-sulfosäure herzustellen. Anthracen wurde in Anthracensulfosäure übergeführt und diese mit Cl erhitzt; die Temperatur stieg auf 170° ohne Erwärmung. Die Sulfosäure wurde alsdann mit überschüssigem Cl erhitzt und um Anthrachinonsulfosäure zu bilden mit überschüssiger SO³ bei einer Temperatur von 220°C, weiter erhitzt. Es bildet sich eine braunrothe Sulfosäure, SO2 und HCl entweichen und ein schwarzer unlöslicher Rückstand, welcher immer bei der Bereitung der Anthrachinonsulfosäure aus unreinem Bichloranthracen erhalten wird. Das erhaltene Sulfosäuresalz ist roth, wie das gewöhnliche anthrachinondisulfosaure Natron. Mit Soda geschmolzen giebt es eine violette Schmelze; durch eine Säure gefällt giebt es weder Alizarin noch irgend eine andere Farbe.

Wenn die SO³ in der Anthracensulfosäure eine andere Gruppirung hätte als das Cl in dem Bichloranthracen, dann müsste das Cl den Platz des O im Chinon haben. Wäre dieses der Fall gewesen, so würde Verf. das gewöhnliche Natronsalz der Anthrachinondisulfosäure und aus diesem Alizarin erhalten haben. Da jedoch kein Alizarin erhalten wurde, so ist bewiesen, dass die SO³ in der Anthracendisulfosäure dieselbe Stellung wie das Chlor in dem Bichloranthracen hat. Die SO³ in der Anthracendisulfosäure ist gebunden und kann nicht durch das Chinon-oxygen ersetzt werden und erhält desshalb, wenn sie durch Hydroxyle ersetzt wird, einen mit Alizarin isomeren aber nicht identischen Körper. (The american Chemist. No. 66. December 1875. p. 223.).

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole.

Lässt man nach Paul Behrend ein Molecul Alkohol zu stark abgekühltem Sulfurylchlorid (ebenfalls 1 Mol.) tropfen, so tritt unter Entweichen von HCl lebhafte Reaction ein. Das Reactionsproduct, eine schwere, ölige, schwach gelbliche Flüssigkeit wird in Eiswasser gegossen und schliesslich über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$80^{2} \text{ Cl}^{2} + C^{2} \text{ H}^{5} \text{ OH} = 80^{2} < \frac{\text{CC}^{2} \text{ H}^{5}}{\text{Cl}} + \text{HCl.}$$

Lässt man umgekehrt SO² Cl² zum Alkohol tropfen, so dass es also stets mit Alkohol im Ueberschuss in Berührung ist, so entsteht neben dem Aethylschwefelsäurechlorid der neutrale Schwefelsäureäther nach folgender Gleichung:

$$80^{2}\frac{\text{OC}^{2}\text{ H}^{5}}{\text{Cl}} + \text{C}^{2}\text{H}^{5}\text{ OH} = 80^{2}\frac{\text{OC}^{2}\text{ H}^{5}}{\text{OC}^{2}\text{ H}^{5}} + \text{HCl.}$$

Durch Einwirkung von Methylalkohol auf Aethylschwefelsäurechlorid erhält man den gemischten Aether $SO_{OCH_3}^{2OC_2H_5}$.

In analoger Weise, wie beim Aethylalkohol, nur noch heftiger, verläuft die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Methylalkohol unter Bildung von Methylschwefelsäurechlorid. Das vom Verfasser ebenfalls dargestellte Butylschwefelsäurechlorid unterscheidet sich wesentlich von den beiden anderen, es zersetzt sich nemlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem es allmählig zu einer dunkelbraunen, klebrigen Masse verharzt. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1334.).

Reinigung der Baldriansäure.

Die aus Kartoffelfuselöl dargestellte Baldriansäure ist häufig genug mit benachbarten Fettsäuren, sowie mit Baldriansäureamyläther stark verunreinigt. Zu ihrer Reinigung empfiehlt Lescoeur, in zwei Aequivalenten derselben ein Aequivalent neutrales baldriansaures Natron durch Erwärmen Beim Stehen an einem kühlen Orte scheiden ich Krystalle von dreifach baldriansaurem Natron aus, velche man auf porösen Steinplatten und zuletzt durch Presen zwischen Papier trocknet. Dieselben liefern bei der Destillation zwischen 200 und 300 Grad eine völlig reine

Baldriansäure. Was unter und über den bezeichneten Temperaturgrenzen übergeht, muss beseitigt werden. (Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVII. No. 3. pag. 104.). Dr. G. V.

Einwirkung von Chlor auf Acetonitril.

Nach G. Backunts wirkt Chlor weder in der Kälte noch in der Wärme auf das Nitril ein, wohl aber bei Gegenwart von Jod, doch ist auch dann die Reaction eine sehr träge. Nach fünftägigem Einleiten von Chlor wurde fractionirt, wobei der grösste Theil zwischen $80-90^{\circ}$ überging. Dieses Destillat enthielt neben viel unverändertem Acetonitril Trichloracetonitril. Bei der Zersetzung mit Kalilauge bildete sich Chloroform. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1594.).

Die directe Ueberführung der Nitrile in zusammengesetzte Aether

geht nach H. Backunts und R. Otto leicht von Statten, wenn man auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol Salzsäuregas einwirken lässt. Noch leichter gelingt den Verfassern zufolge diese Ueberführung mittelst Schwefelsäure. Sie stellten auf diese Weise aus Acetonitril Essigsäureäthyläther, aus Propionitril Propionsäureäthyläther und aus Benzonitril Benzoessäureäthyläther dar. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1590.).

Zur Bernsteinsäurereihe.

Bourgoin legt der Academie des sciences einen Bericht über seine auf dem Gebiete der Bernsteinsäurereihe ausgeführten Studien vor. Wie wir demselben entnehmen, ist es Bourgoin gelungen, beim Studium der Verhältnisse, unter denen Bernsteinsäure und Aepfelsäure in einander übergeführt werden können, 2 neue Säuren zu entdecken, denen er die Namen Oxymaleïn- und Dioxymaleïnsäure beigelegt hat. (Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Série. Tom. XXIII. p. 433.).

Gewinnung von Glycolsäure.

Crommydis erhielt reichliche Mengen von Glycolsäure durch anhaltendes Erhitzen einer Oxalsäurelösung mit Zinkspähnen und Sättigen des Filtrats mit Kalk. Aus dem so gewonnenen glycolsauren Kalk werden durch doppelte Umsetzung andere glycolsaure Salze dargestellt, aus diesen dann aber die Glycolsäure selbst in krystallisirbarer Form abgeschieden. (Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XX VII. No. 1. pag. 3.).

Verbindung von Chloralhydrat mit Camphor.

Rührt man nach C. Saunders ein Gemisch von gleichen Theilen Chloralhydrat und Camphorstückchen zuweilen um, so bilden sie nach 24 Stunden eine klare Flüssigkeit. Findet bei dieser Verflüssigung eine chemische Verbindung statt? Nach des Verfassers Versuchen scheint es nicht so. Unterwirft man nemlich eine solche Flüssigkeit der fractionirten Destillation, so geht bis 300° eine weiche grünliche Masse über, die zum grössten Theil aus Chloralhydrat in feinen Krystallen besteht, dem ein wenig Camphor und eine geringe Menge eines grünlichen Oels anhängt, welches letztere vielleicht als Resultat einer durch die Hitze bewirkten chemischen Action zwischen Chloralhydrat und Camphor zu betrachten ist, seiner Geringfügigkeit wegen sich aber weiterer Untersuchung entzieht. Von 300 - 402 geht ein dickes öliges, nach Chloralhydrat riechendes Liquidum über, welches in der That auch grossentheils daraus besteht, nur mit soviel Camphor gemischt, dass der flüssige Aggregatzustand Was bei 4020 in der Retorte zurückbleibt, erhalten bleibt. ist reiner Camphor.

Die Chloralhydrat - Camphor - Flüssigkeit wird durch Wasser zersetzt, so zwar dass der Camphor auf der Oberfläche schwimmt, während die unterstehende Flüssigkeit alle Reac-

tionen des Chloralhydrats zeigt.

Es bedarf übrigens der Berührung der beiden Körper nicht, um sie zu verflüssigen, getrennt unter eine Glasglocke rebracht werden die Dämpfe des Chloralhydrats vom Camhor absorbirt und dieser dadurch flüssig gemacht. heil Camphor giebt mit 31/8 Thln. Chloralhydrat eine stabile lüssigkeit, aus der sich nichts ausscheidet, dagegen krystalsirt aus dem Liquidum, welches man in der Wärme aus Thl. Chloralhydrat und 2 Thln. Camphor darstellt, das 'ztere beim Erkalten zum Theil aus.

Die aus gleichen Theilen der beiden Körper erhaltene Flüssigkeit ist in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Olivenöl, mit 1½ Thln. Chloroform bildet sie eine klare Mischung, die durch mehr Chloroform getrübt wird. (The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 318. July 1876. p. 89.).

Eine Eigenschaft des Chloralhydrats.

Durch eine Veröffentlichung veranlasst, in welcher eine Bildung von weissen Dämpfen bei Annäherung von Ammoniak ausdunstenden Körpern an Chloralhydrat als ein Zeichen von Salzsäuregehalt des letzteren erklärt wurde, macht Anneessens auf das Irrige dieser Anschauung aufmerksam, indem er nachweist, dass die erwähnten weissen Nebel eine Folge der Entstehung von ameisensaurem Ammoniak sind, wenn Chloraldampf mit Ammoniak in Berührung kommt. Es wird daher auch das reinste, gegen Silbernitrat völlig indifferente Chloralhydrat stets jene Nebelbildung veranlassen. Anneessens beweist seine Erklärung damit, dass er ein mit Ammoniaklösung getränktes Fliesspapier einige Zeit Chloralhydrat aufhängt, dann mit Wasser auszieht, das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen im Wasserbade verjagt und dann Silbernitratlösung zusetzt, wodurch alsbald Schwärzung und Bildung eines Silberspiegels an der Glaswand eintritt, als ein sicheres Zeichen der Anwesenheit eines ameisensauren Salzes. (Journ. de Pharm. d'Anvers. Janvier 1877. Dr. G. V. pag. 1.).

Cyanür-Cyanat des Chlorals.

C. O. Cech fand, dass beim Vermischen von Chloralhydrat, Cyankalium und Kaliumcyanat in Lösungen unter heftiger Blausäure-Entwicklung ein ölartiger, bald zu feinen weissen Krystallen erstarrender Körper abgeschieden wird. Die Analyse ergab für diesen Körper die Formel C⁴H³Cl³N²O², was einer einfachen Addition gleicher Aequivalente Chloral C²H Cl³O, Cyanwasserstoffsäure CNH und Cyansäure CNOH entspricht. Es ist das Cyanür-Cyanat des Chlorals das erste bis jetzt bekannte Beispiel davon, dass die Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure im Stande sind, mit Aldehyden Additionsproducte zu geben. (Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Série. Tom. XXIII. p. 439.).

Die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloralhydrat

studirte A. Michael. Zu einer kalten Lösung von Chloralhydrat in 3-4 Theilen H²O fügt man eine, zur völligen Umsetzung nicht genügende Menge frisch bereiteter Kaliumsulfhydratlösung, erwärmt nach dem Eintreten der Reaction gelinde, filtrirt und überlässt die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst, worauf sich eine krystallinische Verbindung abscheidet, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die Analyse führte zu der Formel C⁴H⁷Cl³SO². Sie krystallisirt in schön ausgebildeten, durchsichtigen, farblosen Rhomboëdern. Als Constitutionsformel ergiebt sich:

 $CC1^3$ · CHOH > S.

Das Kaliumsulfhydrat wirkt reducirend, und das aus dem Chloral reducirte Aldehyd verbindet sich im Entstehungszustande mit einem Molecül Chloral und einem Molecül Schwefelwasserstoff. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1267.).

C. J.

Asparagin in den süssen Mandeln.

Portes hat durch Behandlung von 11 Kg. süssen Mandeln mit 90 procentigem Alkohol ungefähr 30 g. reines krystallisirtes Asparagin erhalten, dessen chemische und physikalische Eigenschaften in keinem Punkte von auf anderem Wege gewonnenem Asparagin abweichen. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXV. pag. 30.). Dr. G. V.

Synthese des Allantoïns.

Grimaux liess Brenztraubensäure auf Harnstoff einwirken und erhielt dabei verschiedene Producte, von denen das eine, das Pyruvil = C⁵ H⁸ N⁴ O³ ein Homologes vom Allantoïn zu sein schien. Da nun die Brenztraubensäure zur C¹yoxylsäure in den nemlichen Beziehungen steht, wie der dehyd zum Aceton, so war es wahrscheinlich, dass die yoxylsäure mit dem Harnstoff eine dem Allantoïn isomere er mit demselben identische Verbindung geben würde. In eser Voraussicht sah sich Grimaux nicht getäuscht, denn erhielt durch zehnstündiges Erhitzen von einem Theile oxylsäure mit zwei Theilen Harnstoff, Auskochen mit

Alkohol und Behandeln des in letzterem unlöslichen Rückstandes mit kochendem Wasser Krystalle, welche genau die Form des Allantoïns besassen, in der Zusammensetzung = C⁴ H⁶ N⁴ O³ mit diesem vollkommen übereinstimmten und auch die sämmtlichen charakteristischen Reactionen desselben zeigten. Der in beschriebener Weise erhaltene Körper besass die gleiche Löslichkeit in Wasser, war gleich dem Allantoïn in Alkalien löslich und durch Essigsäure fällbar, gab beim Kochen mit Barytwasser ein Oxalat und wurde sowohl durch Quecksilbernitrat, als auch durch salpetersaures Silberoxydammoniak gefällt, also nach jeder Richtung hin mit Allantoïn übereinstimmend, mit diesem identisch. (Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVI. No. 11. pag. 482.).

Dr. G. V.

Wirkung des Schwefels bei hoher Temperatur auf normale Paraffine.

Cabat glaubte, der Schwefel würde mit den Gliedern dieser Gruppe bei hoher Temperatur eine Verbindung eingehen. Seine Versuche, wozu er Heptan C⁷H¹⁶ benutzte, beweisen dahingegen, dass Heptan und somit die ganze Gruppe, keine Verbindung mit dem Schwefel eingeht. Es bildete sich H²S und C wurde abgeschieden. (The american Chemist. No. 73. July 1876. p. 20.). Bl.

Constitution der Isomeren des Rohrzuckers.

Im Anschluss an den von Villiers gelieferten Nachweis des gleichzeitigen Vorkommens von Melezitose neben Rohrzucker in einer Mannaart schreibt Berthelot:

Das gleichzeitige Vorkommen der gewöhnlichen Saccharose (des Rohrzuckers) neben Melezitose in demselben vegetabilischen Product verdient besonders auch desshalb besondere Beachtung, weil dadurch eine verwandte Bildungsweise beider Zuckerarten wahrscheinlich wird. Nach der Theorie wären die mit dem Rohrzucker gleich zusammengesetzten Saccharosen gebildet nach Art der gemischten Aether durch die Vereinigung zweier mehratomiger Alkohole, d. h. aus zwei isomeren, unter Elimination von Wasser in Verbindung getretenen Glucosen. In der That liefern die Saccharose, die Melitose und Lactose durch Spaltung zwei verschiedene Glucosen

Unter diesem Gesichtspunkte erscheint es bemerkenswerth, dass als Endproduct der Einwirkung von Säuren auf Melezitose wie auf Trehalose im Gegentheile ein einziger Zucker, der Traubenzucker auftritt. Diese Identität der zwei regenerirten Glucosemolecüle macht die Trehalose und die Melezitose dem gewöhnlichen Aether vergleichbar, welcher ja durch Verbindung zweier Molecüle desselben Alkohols entsteht. Noch mehr: Wenn die Identität der von den beiden genannten Saccharosen gelieferten Glucose definitiv festgestellt wird, so würde man daraus folgern dürfen, dass zwei Molecüle derselben Glucose auf verschiedene Weise mit einander verbunden sein können.

Man kann sich diese Verbindung nach Art eines gemischten Aethers, nach der eines mehratomigen Alkohols oder endlich nach Art eines Aetheraldehyds gebildet denken und wird hiernach drei unter sich verschiedene Typen isomerer Saccharosen erhalten. Von diesen werden nur der erste und der dritte durch einfache Wasseraufnahme unter dem Einflusse von Säuren oder Fermenten die Glucose, der sie entsprossen, wieder liefern können. (Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVII. No. 3. p. 101.).

Dr. G. V.

Melezitose.

Villiers hat eine ihm übergebene Mannasorte, von Alhagi Maurorum abstammend, untersucht und darin Melezitose mit all' ihren Eigenschaften neben ächtem Rohrzucker gefunden. Erstere scheidet sich ab, wenn man die Lösung der Manna in fünf Theilen Wasser bis zur Syrupconsistenz eindampft, dann einige Monate der Ruhe überlässt, und kann nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. In dem flüssig gebliebenen Theil jenes Syrups befindet sich der Rohrzucker. Interessant bleibt es, in dem Secret derselben Pflanze zwei isomere Saccharosen nebeneinander zu finden. (Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVII. No. 3. pag. 98.).

Dr. G. V.

Quercit.

Prunier, welcher sich schon längere Zeit mit Untersuchungen über Quercit beschäftigt, glaubt diesen Körper als eine Art von Bindeglied zwischen der Reihe der fetten und derjenigen der aromatischen Säuren bezeichnen zu dürfen. Bei sorgfältig geführter Behandlung von 16 g. Quercit mit 1 Kilog. Jodwasserstoffsäure erhielt er nemlich 4 g. Benzin, 1,0 Phenol, 2,0 Chinon und Hydrochinon, 1,0 verschiedener Oxychinone, 1,0 flüchtiger jodhaltiger Producte, welche Hexylenhydrür liefern können, und endlich 1,0 regenerirten Quercit. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXV. pag. 29.).

Dr. G. V.

Anilid des Milchzuckers.

Vielfache Versuche, die gemacht worden sind, um aus Kohlehydraten durch Einwirkung von Ammoniak stickstoffhaltige Derivate herzustellen, veranlassten W. Rossbach zu genauerem Studium dieses Themas, wobei er zu folgenden Resultaten gelangte.

An Stelle der nur schwierig rein darzustellenden Cellulose oder Stärkmehle, die früher häufig zur Untersuchung dienten, ging Rossbach von dem Kohlehydrat Milchzucker C²⁴ H⁴⁴ O²² aus und zur Einführung des Stickstoffs zog derselbe das Anilin dem ungleich heftiger wirkenden NH³ vor. Er fand, dass durch Kochen von 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thl. Anilin unter starkem Aufschäumen ein anilirter Milchzucker entsteht, der auf Zusatz von absolutem Alkohol in schönen Krystallen ausgeschieden wird. Diese Krystalle sammelte er auf einem Filter, wusch zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether und trocknete bei 100°. Die Zusammensetzung des so erhaltenen Körpers entspricht der Formel C³⁶ H⁵⁴ N² O²⁰ entstanden aus:

 $C^{24} H^{44} O^{22} + 2 C^{6} H^{7} N = C^{86} H^{54} N^{2} O^{20} + 2 H^{2} O.$

Durch Einwirkung kalter Salpetersäure färbt sich das Milchzuckeranilid schwarz, bei Erwärmen entsteht unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe Schleimsäure und zwar genau so viel, als dem zur Bildung des Anilids nothwendig gewesenen Milchzucker entspricht. Es trennt sich bei dieser Reaction das Anilin von dem Milchzucker, ganz dasselbe findet statt bei Behandlung der wässrigen Lösung mit Brom.

Mit höheren Homologen des Anilins wurden entsprechende Substitutionsproducte des Milchzuckers erhalten, z. B. toluidirter Milchzucker.

Zum Schluss vergleicht der Verfasser das Anilinderivat des Milchzuckers mit den anderen Substitutionsproducten desselben, vor allem stellt er es in Parallele mit dem Lacto-

caramel von Lieben, mit dem es in gewissen Reactionen Aehnlichkeit besitzt. (Journal de Pharmacie de Genève 1876. No. 17.). Dr. E. H.

Chlormargarinsäure.

Während bislang aus der Fettsäurereihe nur die Chlorüre der Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure bekannt waren, ist es Villiers gelungen, durch Behandlung von margarinsaurem Natron mit Pentachlorphosphor eine gechlorte Margarinsäure C16 H31 ClO darzustellen und zwar in Form einer schwach bräunlich gefärbten Masse, welche bei 500 schmilzt, mit grüner Flamme brennt und in feuchter Luft Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure ausstösst. (Journ. de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXV. pag. 28.). Dr. G. V.

Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf fette Oele.

S. Colmé fand, dass Wasserstoffhyperoxyd keine Wirkung äussert auf nicht trocknende Oele, wohl aber auf trocknende energisch einwirkt. Wird eines der letzteren, z. B. Lein-, Ricinus-, Mohn- oder Nussöl mit einigen Tropfen Wasserstoffhyperoxyd geschüttelt, so scheidet sich alsbald etwas einer Fettsäure aus und das Oel hat damit seine Eigenschaft, zu trocknen, verloren. Dabei verliert das Ricinusöl auch einen Theil seiner Löslichkeit in Alkohol. Ist Olivenöl auch nur mit 1/4 Procent des Oels der Baumwollsaamen vermengt, so giebt sich dies sofort durch eine beim Schütteln mit einigen Tropfen Wasserstoffhyperoxyd an der alsdann eintretenden Trübung und Verdickung zu erkennen. Dabei scheint das Wasserstoffhyperoxyd selbst in all' den erwähnten Fällen kaum eine Veränderung zu erleiden. (Bull. de la Soc. Chim. de Paris. Tome XXVI. No. 3 u. 4. pag. 235.). Dr. G. V.

leberführung von Ricinusölsäure in Stearinsäure.

Zur Darstellung reiner Ricinusölsäure bedienen sich 1. Claus und Hassenkamp einer neuen Methode, die ht zu günstigen Resultaten führt: nemlich der fractionirten lung der rohen Ricinusölseife mit Chlorcalcium. Giebt man ni die ersten Fractionen, etwa 1/3 der ganzen Fallung, verloren, so repräsentiren die folgenden 3/6 reinen ricinusölsauren Kalk. Aus diesem Salz wurde die reine Säure abgeschieden. Verfasser studirten zunächst das Verhalten von Jodwasserstoff gegen diese Säure. Durch Erhitzen der Gemische in geschlossenen Röhren liess sich kein glattes Resultat erhalten, leicht wirkt aber HJ im status nascendi, wenn man Ricinusölsäure C18 H34 O3 mit wenig H3 O zur Emulsion schüttelt und nach und nach Phosphor und Jod unter Erhitzen im Wasserbade einträgt. Sie erhielten eine Säure C18 H33 JO2, die Jodstearidensäure. Diese addirt leicht 2 Atome Brom und bildet so eine Säure C18 H33 Br2 JO2, die man als Joddibrom - Stearinsäure ansprechen könnte, aus der sich aber bis jetzt die Stearinsäure noch nicht darstellen liess. Behandelt man dagegen die Jodstearidensäure mit Wasserstoff im status nascendi, so erhält man mit Leichtigkeit Stearinsäure C¹⁸H³⁶O², welche mit der auf anderem Wege dargestellten Stearinsäure völlig identisch ist. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1916.). C. J.

Einwirkung von Zinnehlorid auf Benzol.

In der Hoffnung, durch Reaction von Sn Cl⁴ auf C⁶ H⁶ zur Darstellung von Zinnphenylverbindungen zu gelangen, liess B. Aronheim beide Körper gemeinsam dampfförmig durch ein glühendes Rohr streichen. Der Process verlief nicht in der erwarteten Weise nach der Gleichung:

 $\operatorname{Sn} \operatorname{Cl}^4 + \operatorname{C}^6 \operatorname{H}^6 = \operatorname{HCl} + \operatorname{Sn} \operatorname{Cl}^3 \operatorname{C}^6 \operatorname{H}^5$, sondern es bildete sich unter Reduction des $\operatorname{Sn} \operatorname{Cl}^4$ zu $\operatorname{Sn} \operatorname{Cl}^2$ unter starker Salzsäureentwicklung eine reichliche Menge Diphenyl, so dass der Process nach der Gleichung:

 $\operatorname{Sn} \operatorname{Cl}^4 + 2 \operatorname{C}^6 \operatorname{H}^6 = \operatorname{Sn} \operatorname{Cl}^2 + (\operatorname{C}^6 \operatorname{H}^5)^2 + 2 \operatorname{HCl}$ verläuft. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1898.). C. J.

Synthese von Ketonen aus Dimethylanilin.

Erhitzt man, nach W. Michler und Ch. Dupertuis, Dimethylanilin fast bis zum Kochen unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorkohlenoxyd, so wird dieses vollständig absorbirt. Wenn kein COCl² mehr aufgenommen wird, entfernt man das noch vorhandene Dimethylanilin mit HCl und krystallisirt das Reactionsproduct aus heissem Alkohol um. Es krystallisirt das Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol

Zur Darstellung von Tetramethyldiamidobenzophenon C⁶ H⁴ N (CH³)²

> CO C⁶ H⁴ N (CH³)²

wird in eine abgewogene Menge Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln so lange Chlor-kohlenoxyd geleitet, bis die theoretisch erforderliche Gewichtszunahme erreicht ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen der Krystalle mit kaltem Alkohol erhält man dieselben rein vom Schmelzpunkt 179°.

Verfasser liessen ferner Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin im zugeschmolzenen Rohre bei 150—180° einwirken, wobei der Röhreninhalt in eine dicke Krystallmasse verwandelt wird. Das Reactionsproduct wurde mit H²O gekocht, die ölige Schicht in Aether gelöst, mit CaCl² getrocknet und destillirt, wobei der grösste Theil über 360° überging und nach mehrtägigem Stehen über H²SO⁴ zn prachtvollen Krystallen erstarrte. Das Product ist Dimethylamidodibenzoylbenzol

CO — C⁶ H⁵ C⁶ H³ N (CH³)² CO — C⁶ H⁵.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in prachtvollen Krystallen, die bei 55° schmelzen; er bildet sich nach der Gleichung:

 $C^6 H^5 N(CH^3)^2 + 2 C^6 \dot{H}^5 COCl = 2 HCl + C^6 H^5 - CO - C^6 H^3 N (CH^3)^2 - CO - C^6 H^5.$ (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1899.).

C. J.

Trijodresorcin

stellen A. Michael und Th. H. Norton dar. Resorcin wurde in viel H²O gelöst und in der Kälte tropfenweise Chlorjod hinzugegossen. C⁶ HJ³ (HO)² fällt als flockiger Niederschlag, der nach Umschütteln und Umrühren sich auf dem Boden als ein schweres, rosenrothes Pulver sammelt. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wird das Tri-

jodresorcin in langen, rosenrothen Nadeln erhalten. Sie sind in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Salpetersäure werden die 3 Jodatome durch 3 Nitrogruppen ersetzt, Joddämpfe werden reichlich abgegeben, und beim Eindampfen der Lösung erhält man gelbe Krystalle von Trinitroresorcin oder Styphninsäure C⁶ H (NO²)³ (HO)². (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1752.).

Thiobenzoësäurephenyläther

erhielten R. Schiller und R. Otto durch Erhitzen von gleichen Molecülen Benzolsulfhydrat und Chlorbenzoyl. Es entweicht HCl, die Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Der Thiobenzoësäurephenyläther $\binom{C^7 H^5 O}{C^6 H^5}$ S krystallisirt in oft zolllangen, farblosen, glasglänzenden Nadeln. Auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich reichlich, in Wasser dagegen ist er unlöslich. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 1634.).

Zur Analyse des Pflanzengewebes.

Frémy wendet eine relativ einfache Methode zur chemischen Analyse des Pflanzengewebes, speciell des Holzgewebes an, in welchem Cellulose, Vasculose, Cutose, Pectose und pectinsaurer Kalk neben einander vorkommen. Die verwendeten Reagentien sind nur solche, welche auch bei der unorganischen Analyse benutzt werden.

Verdünnte kalte Chlorwasserstoffsäure zersetzt den pectinsauren Kalk und macht Pectinsäure frei, welche alkalimetrisch

dosirt wird.

Verdünnte kochende Chlorwasserstoffsäure verwandelt vorhandene Pectose in Pectin, welches sich durch Alkohol fällen lässt.

Kupferoxydammoniak löst die Cellulose auf, die Paracellulose dagegen erst nach vorheriger Behandlung mit kochender Chlorwasserstoffsäure; Schwefelsäurebihydrat löst alle anwesenden Cellulosekörper.

Von kochender verdünnter Kalilösung wird die Cutose aufgenommen, und, wenn unter hohem Drucke die Einwirkung stattfindet, auch die Vasculose. Letztere wird leichter löslich in alkalischen Flüssigkeiten durch vorausgegangene Einwirkung verdünnter Salpetersäure.

Mit den hier angedeuteten Mitteln haben Fremy und Urbain vergleichende Analysen der verschiedenen Holzarten ausgeführt. (Journal de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXV. pag. 81.). Dr. G. V.

Cellulosederivat.

Hydrocellulose nennt Girard das erste Product der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Cellulose und giebt demselben die Formel C12 H22 O11. Es soll durch eine ausserordentliche Zerreiblichkeit bei scheinbar erhaltener äusserer Faserstructur ausgezeichnet sein und die Fähigkeit besitzen, schon bei einer Temperatur von 50° sich an der Luft weiter zu oxydiren, d. h. ärmer an Kohlenstoff und reicher an Sauerstoff zu werden. Das Pergamentpapier soll in der Hauptsache aus solcher Hydrocellulose bestehen. (Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome IX. p. 116.). Dr. G. V.

Cellulosegährung des Rohrzuckers.

E. Durin beobachtete zu wiederholten Malen sowohl im Zuckerrübensaft, als auch in neutralen Melasselösungen die Bildung eigenthümlicher, oft in Schleim eingebetteter Concretionen, welche fest, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich waren und durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Dextrin, dann in Glucose übergingen. Mit Salpetersäure behandelt liefern sie Oxalsäure und können auch in Pyroxylin übergeführt werden, kurzum sie verhalten sich genau wie Cellulose. Genaue quantitative Versuche haben denn auch die überraschende Thatsache gelehrt, dass es sich hier um eine durch den Einfluss eines diastaseartigen Fermentes hervorgerufene Spaltung des Rohrzuckers in gleiche äquivalente Cellulose und Levulose handle. Durin giebt für diesen Gährungsvorgang, dessen übrigens nur der krystallisirhare Zucker, nicht aber Glucose und Mannit fähig sind, die Heichung:

 $2C^{12}H^{22}O^{11} = C^{12}H^{20}O^{10} + C^{12}H^{24}O^{12}$.

Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. ag. 290.). Dr. G. V.

Raffinose.

In einer grossen Zuckerraffinerie damit beschäftigt, aus Melasse mit Hilfe der Zuckerkalkbildung den Zucker zu gewinnen, fand D. Loiseau einen neuen krystallisirbaren zuckerartigen Körper, welchem er den Namen Raffinose und die Formel C⁶ H¹⁴ O⁷ giebt und von dem er glaubt, dass man vielleicht in ihm denjenigen Körper zu erblicken habe, welcher in Pflanzen der Zuckerbildung vorangehe.

Diese in farblosen Krystallen zu erhaltende Raffinose ist in ihrem siebenfachen Gewicht Wasser, in Alkohol kaum löslich, schmeckt nur sehr wenig süss; von kochendem Wasser wird sie in jedem Verhältniss aufgenommen, schmilzt im geschlossenen Rohr erhitzt bei 80° und verliert beim Erwärmen auf 100° an freier Luft etwa 15% ihres Gewichts Wasser, welches jedoch bei gewöhnlicher Temperatur allmählig wieder aus der Luft aufgenommen wird. Das Rotationsvermögen der Raffinose ist mehr als ein halb mal stärker als das des Zuckers. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. pag. 125.).

Bestimmung adstringirender Substanzen.

Jean hat gefunden, dass Lösungen adstringirender Substanzen, mit kohlensauren Alkalien gemischt, Jod ebenso kräftig absorbiren, wie arsenigsaures Natron. Die Absorption findet statt in gradem Verhältniss zur Menge des adstringirenden Stoffes und 1 Thl. trockner Gerbsäure entspricht 4 Thln. Jod, was als Anhaltepunkt für die Bestimmung anderer Gerbstoffsubstanzen dient. Die hierbei entstehende Verbindung ist noch nicht weiter untersucht. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 322. Aug. 1876. p. 172.).

Bildung des Senegalgummi.

Der Marinearzt D. Corre berichtet über seine Beobachtungen hinsichtlich der Entstehung der Gummiabsonderung der Acacia Verek, welche neben einigen verwandten Arten uns das Senegalgummi liefert. Er constatirt zunächst, dass das Gummi in der Cambialregion in Form einer dünnen Schicht zwischen Holz und Rinde ausgeschieden wird, wobei die letztere sich erst hebt, dann berstet, um das Gummi durch

na navirona en es

die so entstandenen Risse an die Oberfläche treten zu lassen. In der Bildungsschicht selbst aber finden sich zwei Lagen. die eine aus Holzgefässen bestehend und den rohen Nahrungssaft führend, die andere aus Zellgewebe gebildet und mit assimilirten Saft gefüllt.

Corre glaubt nun beobachtet zu haben, dass das Gummi ein Product der Erstgenannten dieser beiden Schichten ist. Er erblickt Beweise hierfür in dem Umstande, dass auf dem Niveau der Basis der Gummiausschwitzungen die äussersten Holzgefässbündel sich aufzulösen und in einer Erosionsarbeit begriffen zu sein scheinen, sowie ferner darin, dass die im Gummi sich befindenden Mineralbestandtheile diejenigen des rohen Saftes sind. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. pag. 318.). Dr. G. V.

Amerikanische Oliven.

Der Olivenbaum ist in Amerika als glücklich acclimatisirt zu betrachten und seine Culturen bedecken in Californien Die californischen Oliven sind zwar nur von weite Flächen. mittlerer Grösse, aber schwer und saftig. Die Apparate zum Pressen des Oels sind noch der einfachsten Art. Dabei lässt man das Oel von der Presse weg direct in frisches Wasser rinnen, auf dessen Oberfläche es sich beim längeren Stehen in ziemlicher Reinheit ansammelt, um dann abgeschöpft zu (New Remedies. Novemb. 1876. pag. 326.). werden.

Dr. G. V.

Prüfung des Olivenöls in der Türkischrothfärberei.

Da neuerdings wieder vorgeschlagen ist, die Reinheit und Tauglichkeit des Olivenöles mittelst dessen Umwandlung durch salpetrige Schwefelsäure in festes Elaïdin zu vermitteln, empfiehlt E. Kopp folgendes Verfahren:

In einem Reagensglas werden 10 Vol. des fraglichen Oels und 1 Vol. gewöhnliche Salpetersäure gegossen und ein Stückchen Kupferdraht zugefügt. Sobald die Gasblasen etwas zahlreich durch das Oel durchziehen, mischt man Säure und Oel recht innig, wartet einige Minuten bis zur Trennung und mischt dann zum zweitenmale. Hierauf bleibt die Mischung bei 12-15° C. ruhig stehen, wo sich das Oel von der Kupfernitratlösung trennt und nach einiger Zeit erstarrt und

zwar um so schneller, je reiner das Oel war. Das Elaïdin ist nicht nur hart, sondern auch ganz weiss. Bei Mischungen mit anderen Oelen tritt die Erstarrung viel später ein und ist das Elaïdin dann gewöhnlich weich und mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbt. (Muster-Zeitung. Jahrg. 24. pag. 334. Polytechn. Notizbl. v. Böttger. Jahrg. XXXI. pag. 80.).

Teli.

Unter diesem Namen sind im Jardin d'acclimatation einige Exemplare der Flora von Rio-hunez angekommen. Dieser Baum, welcher bis jetzt fast unbekannt war, enthält eines der heftigsten Gifte. Derselbe hat einen aufrechten, schlanken Wuchs, ist sehr ästig und erhebt sich bis zu 80°. Sein dunkelröthliches Holz ist sehr dicht und hart, so dass es zu Zimmer- und Schiffsarbeiten recht gesucht wird.

Die runzliche, rissige, aussen graue, nach innen röthliche Rinde, ist sehr brüchig und sehr giftig und soll die Rinde von boullébété, einer nahestehenden Acacie der Acacia Sing, ein Gegengift sein, indem heftige Erbrechungen durch dieselbe hervorgerufen werden. (Répertoire de Pharmacie. No. 24, Décembre 1876. p. 748.).

Bl.

Die hygienische Wirksamkeit von Pinus und Eucalyptus.

Kingzett hat gefunden, dass, wenn man ein Gemisch von Wasser und Terpenthinöl bei Sommertemperatur einem Luststrome aussetzt, Camphorsäure und Wasserstoffsuperoxyd entstehen, welche sich in dem Wasser auflösen. Das letztere ist als kräftiges Desinfectionsmittel bekannt, die erstere wirkt nicht blos desinficirend, sondern auch antiseptisch ähnlich der Salicvlsäure. Kingzett erklärt nun den günstigen Einfluss von Eucalyptus- und Pinus-Wäldern durch die von der Natur selbst bewirkte Bildung dieser beiden Körper aus den in den Er hofft bald im Bäumen enthaltenen ätherischen Oelen. Stande zu sein, fabrikmässig grosse Quantitäten jener Solution von Camphorsäure und Wasserstoffsuperoxyd darzustellen, womit man Strassen besprengen, Hospitäler etc. desinficiren (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 336. Decbr. 1876. p. 449.). W_{p} .

Jervin in Veratrum viride.

Bullock hat gefunden, dass das früher von ihm für ein besonderes Alkaloïd gehaltene Veratroïdin im Veratr. viride nichts ist als Jervin, dem ein schwach gefärbtes Harz hartnäckig anhängt. Dieses Harz vermittelt die Löslichkeit des Jervins in Aether und bedingt auch die von der des reinen Jervins abweichende physiologische Wirkung des Veratroïdins. Ausser Jervin findet sich weiter kein Alkaloïd im Veratrum viride. (The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 312. June 1876. p. 1009.).

Salpeterbildung.

Boussignault hat über dieses Thema eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, indem er mehrere stickstoffhaltige organische Substanzen, wie ungeröstete Knochen, getrocknetes Blut etc. mit Sand, Kreide oder Ackererde gemischt längere Zeit liegen liess und dann getrennt von einander auf die gebildete Salpetermenge untersuchte. Er fand, dass die Ackererde unter den 3 zur Untersuchung gewählten Medien dasjenige ist, welches die Nitrification weitaus am meisten begünstige.

Uebrigens habe die freiwillige Nitrification der Ackererde ihre Grenzen, indem nicht der gesammte Stickstoff der organischen Substanzen der Salpeterbildung zugänglich sei. Boussignault liess Ackererde für sich und dieselbe mit trockenem Blut gemengt geraume Zeit liegen und fand, dass in dem Gemenge die 5 fache Quantität Salpetersäure enthalten war als in der Ackererde für sich. Trockenes Blut mit Kreide oder Sand gemischt, gab während der gleichen Zeit nur zu spurweiser Salpetersäurebildung Anlass. Boussignault erklärt die Wirkung der Ackererde als eine Befähigung derselben, den Stickstoff der organ. Materie zu oxydiren, welche dem Sand, der Kreide etc. nicht zukomme. (Annales de Chimie et de Physique. V. Série. Tom. VIII. Fol. 5.). Dr. E. H.

Ueber den indischen Hanf und dessen wirksamen Bestandtheil.

A. Peltz hat den indischen Hanf einer umfassenden Analyse unterworfen und gefunden, dass das wirksame Princip Nicotin ist. (Pharmac. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. XV. vag. 705.).

C. Sch.

C. Bücherschau.

Das Mikroskop von Dr. Julius Vogel, Professor in Halle. Zweite vermehrte Auflage, Berlin 1877. Denicke's Verlag.

Unter den verschiedenen Büchern, die sich die Aufgabe stellen, das Verständniss für das Mikroskop zu wecken, auf dessen Wichtigkeit und Nützlichkeit in allen Berufskreisen hinzuweisen und Anleitung zum Gebrauch desselben zu geben, hat sich des Verf. Werk einen guten Namen erworben. Dasselbe ist bereits in zweiter Auflage erschienen und bedarf kaum noch einer besonderen Empfehlung; in seiner ersten Abtheilung belehrt es in erschöpfender Weise über die Bestandtheile des Mikroskopes und deren Wirkungsweise, in der zweiten bespricht es die Aufgaben der mikroskopischen Untersuchung und erläutert dieselben durch Beispiele, in der dritten wird auf die Wichtigkeit des Miskroskopes hingewiesen als Werkzeug für bestimmte Berufskreise, wie als reiche Quelle der Belehrung und Unterhaltung für Jedermann. Zahlreiche und gut ausgeführte Holzschnitte unterstützen das Verständniss; eine weitere sehr dankenswerthe Zugabe ist auch ein Verzeichniss der Bezugsquellen von Mikroskopen und mikroskopischen Nebenapparaten und deren ungefähren Preise, mit Hinweis darauf, welche Instrumente sich für den oder jenen Zweck am besten eignen. - Das Buch wird für Jeden, der sich aus Beruf oder aus Neigung mit den Mikroskop beschäftigt, ein zuverlässiger Führer und Rathgeber sein.

Dresden.

G. Hofmann.

Grundriss der chemischen Technologie von Dr. Jul. Post, Privatdocent der Chemie an der Universität Göttingen. Erste Hälfte. Berlin, Verlag von Robert Oppenheim. 1877.

Das Werk will kein neues Lehrbuch, sondern ein möglichst vollständiger Grundriss der chemischen Technologie sein und erfüllt das, was das Vorwort verspricht, reichlich. — Die Eintheilungsweise ist eine von Lehrbüchern ähnlicher Art abweichende; im "allgemeinen Theile" werden zunächst die in der chemischen Industrie befolgten allgemeinen Operationen (Zerkleinern, Mischen, Pressen, Destilliren, Abdampfen etc.), die Reinigung des Wassers für technische Verwendungen (Beseitigung des Kesselsteins, Härtebestimmung), die Erzeugung von Wärme (Brennstoffe, Rauchverzehrung, Heizwerthbestimmung etc.) und die Erzeugung von Kälte (Eisfabrikation) besprochen; zahlreiche in den Text eingefügte und recht gut, wenn auch zum Theil in einem etwas zu kleinen Masssstabe ausgeführte Holzstiche unterstützen die Erläuterungen. Im "speciellen Theile" werden als Ausgangspunkt immer die von der Natur gebotenen Rohstoffe gewählt und an diese schliesst sich die Besprechung der

einzelnen Industrien an, denn Verf. ist der Ansicht, dass die Aufgabe eines technischen Betriebes vorzugsweise in der möglichst öconomischen Verarbeitung eines gegebenen Rohstoffes bestehe, nicht aber in der Darstellung eines bestimmten Productes. In dem vorliegenden ersten Bande des Werkes wird die Darstellung der in andere Theile der chemischen Industrie wandernden und dort weiter zu verarbeitenden Rohproducte behandelt, im zweiten soll die Besprechung der Fabrikation der dem allgemeinen Consum dienenden End producte folgen. So behandelt beispielsweise das 3. Capitel die trockene Destillation der thierischen Stoffe, als Unterabtheilung a die Destillation stickstoffreicher thierischer Abfälle (Fabrikation von gelben und rothen Blutlaugensalz, von Cyankalium) und b) die Destillation von Knochen (Fabrikation von Knochenkohle). Eines der interessantesten Capitel ist das von der Metallgewinnung, an welche sich die Verarbeitung der bei derselben erhaltenen Nebenproducte (Arsen und seine Verbindungen, sowie Vitriole) und die Fabrikation der englischen Schwefelsäure und Besprechung der mit dieser in Beziehung stehenden Industrien anschliesst. Man sieht, dass der Leser auf diese Weise einen lehrreichen und ganz umfassenden Einblick und Ueberblick über die einzelnen chemischen Industrieen erlangt, wozu andere Bücher kaum so günstige Gelegenheit bieten. Um den Gang der verschiedenen Processe anschaulicher zu machen, ist da, wo derselbe etwas verwickelter erscheint. eine stammbaumartige Tabelle beigegeben und solche Tabellen, wie z.B. auf Seite 84, 252 oder 390 wird man mit Vergnügen betrachten.

Das Werk ist als Leitfaden für den Unterricht bestimmt, es wird nicht minder gut als Repetitorium dienen können, da unter den Rubriken: Rohstoffe, Fabrikation (Hauptproduct und Nebenproduct), chemische Aufsicht (Gehaltsprüfung etc.) und Statistik eine Menge interessanter Daten zusammengetragen sind, die zu weiteren Nachlesen anspornen. — Die Nomenclatur und die Formeln der chemischen Verbindungen sind ganz den Ansichten der neueren Chemie angepasst und so streng durchgeführt, dass man sich beispielsweise nach Chlornatrium, kohlensaurem Natron oder salpetersaurem Kali vergebens im ganzen Buche umsehen wird; dagegen sind empirische Namen wie Kochsalz, Salpeter, Soda, Vitriol, Alaun selbstverständlich beibehalten worden. Die bei gewissen Schwefelverbindungen üblichen (aber nicht glücklich gewählten) Endungen "id" und "it" haben zu einigen Druckfehlern geführt, die sonst im Buche bei Berücksichtigung der auf der letzten Seite gegebenen Berichtigungen kaum zu finden sein dürften.

Das Buch kann bestens empfohlen werden und man darf mit Interesse dem Erscheinen des zweiten Bandes entgegen sehen.

G. Hofmann.

Handverkauf-Taxe für Apotheker. Verfasst von W. Stromeyer, Apotheker und Bergcommissar in Hannover. Leipzig, E. Günther's Verlag.

Zweierlei Gründe haben, wie das Vorwort sagt, den Herrn Verf. veranlasst, eine neue Taxe auszuarbeiten, einmal weil in den bereits existirenden Handverkaufstaxen Gewichte und Preise ausgefüllt enthalten seien und zweitens, weil darin eine Menge der in Hannover im Handverkaufs gefordert werdenden Arzneimittel fehlen. Der erstere Grund ist nicht stichhaltig, da es mehrere gut verfasste Taxen der gewünschten Art z. B. die von Hultzsch giebt, die Richtigkeit des zweiten Grundes will

ich aber nicht anzweiseln, denn Artikel wie Albiment., Copalin., Elix. cholgog., Lapis Lyncis, Pulv. arohr., Vesica Aurifabr. sind in der That nicht sehr geläufig; auch dürsten wohl kaum anderswo Acid. urieum und Tinct. opii cum chlorosormi an part. aeq. unter den Handverkaufsartikeln (!) figuriren.

Was das Werkchen selbst betrifft, so ist das Papier und die äussere Ausstattung schön und handlich, beim Druck hat aber der Setzer die Lettern zu sehr gespart und die Correctur ist eine höchst mangelhafte gewesen. Kurz und bündig macht eine Taxe übersichtlich, die Kürze sollte aber nicht so sehr dominiren, dass die Sache Inverständlich wird, abgesehen davon, dass sich der Lehrling nicht gewöhnt und nicht gewöhnen kann, die lateinischen Namen richtig auszusprechen, was zwar nicht der Hauptzweck aber eine sehr schätzenswerthe Nebeneigenschaft einer gut gearbeiteten Taxe ist. Die Worte sind gekürzt da, wo mehr als genug Raum für das ganze Wort war, sie sind überdies oft falsch gekürzt, manchmal fehlt auch der Abkürzungspunkt oder er steht da, wo er nicht stehen sollte; Beispiele dieser Art sind Cardam. min., Empl. canth. ext., Bulb. victor. long., Extr. taraxa liq. und die schon erwähnten Elix. cholgog. und Pulv. arohr.; auch bei Resin. Damara siehe Dam. oder Tamarindi siehe Pulp. dürfte wohl der Kürze zu viel gethan sein. Dank dem Sparsystem des Setzers ist ferner auf Seite 22 ein ganz curioser Artikel, nemlich "krystallisirter salpetersaurer Fliegenstein" in die Taxe gekommen.

Am störendsten ist, abgesehen von vielen anderen Druckfehlern (Seite 33 z. B. beginnt mit Herb. statt mit Flores), die mangelhafte Correctur, da wo von einem Namen eines Arzneimittels auf einen anderen verwiesen wird, diese Verweisung aber nicht zutrifft; Beispiele dafür sind: Spir. mur. aeth., Spir. nitric. aeth., Papier Fayard, Fruct. oryzae u. s. w. Was bei Sem. cynosbati das eingeklammerte (rect. Fruct) bedeuten soll, ist nicht klar, da Fruct. cynosbati und auch noch Cynosbata aufgeführt sind. Schliesslich möchte zu bezweifeln sein, ob lateinische Benennungen wie Album Kremnitz oder Spir. ad urend. sehr glücklich gewählt sind.

Diese neue Handverkauf-Taxe wird sicher in Hannover viele Abnehmer finden, für die anderen Provinzen aber dürfte sie gegenüber den bereits existirenden Taxen kaum in Frage kommen.

Dresden.

G. Hofmann.

ARCHIV DER PHARMACIE.

9. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Die Verbreitung der Krampfgifte im Pflanzenreiche und ihr physiologischer Nachweis.

Von Prof. Th. Husemann in Göttingen,

Wie sich aus einer früheren Studie über die nach Art des Digitalins wirkenden Pflanzenstoffe ergiebt, zeigen dieselben besondere Beziehungen zu gewissen Pflanzenfamilien in der Weise, dass dieselben in grösserer Anzahl einerseits in der Familie der Apocyneen nachgewiesen sind, andererseits in einzelnen monokotyledonischen Familien (Liliaceen, Amaryllideen, Asparageen) nach der Wirkung der betreffenden Angehörigen derselben mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit angenommen werden müssen. bisher wenig beachtete Verhältnisse ergeben sich auch in Bezug auf diejenigen Pflanzengifte, welche wir unter der Bezeichnung Krampfgifte zusammenfassen, weil in dem Bilde der durch dieselben erzeugten Vergiftungen der Willkühr entzogene Muskelbewegungen, bald auf einzelne Muskeln, bald auf verschiedene Muskelgruppen sich erstreckend, die Haupterscheinung ausmachen. Derartige Substanzen, welche direct Krämpfe oder Convulsionen hervorrufen, sind wohl von denjenigen zu unterscheiden, welche Veränderungen im Organismus bedingen, die ihrerseits zur Entstehung von Krämpfen führen, indem sie den Zutritt sauerstoffhaltigen Bluts zu den Nervencentren erheblich verringern oder gänzlich aufheben. Solche Krämpfe gleichen dann wesentlich den fallsuchtähnichen Zufällen, wie man sie durch Verblutung herbeiführen

kann und treten z. B. auch bei Herzgiften manchmal kurz vor dem Tode ein. Da sie in der Regel den Schluss des Vergiftungsbildes ausmachen, bezeichnet man sie als terminale Convulsionen.

Man theilt die Krampfgifte in der Regel in zwei Hauptabtheilungen ein, je nachdem dabei entweder das Gehirn oder die Medulla oblongata oder das Rückenmark in einem Zustande erhöhter Reizbarkeit sich befindet. Die erste Abtheilung zeichnet sich dadurch aus, dass sie bei Säugethieren Anfälle von rasch vorübergehenden Zusammenziehungen der Muskeln, abwechselnd mit länger dauernden Contractionen bewirkt; die Krämpfe, welche hier oft in der von dem Gehirn aus innervirten Muskel (Augenmuskeln, Gesichtsmuskeln, Kiefermuskeln) beginnen, können sich auf sämmtliche Muskeln des Körpers erstrecken und tragen in vielen Fällen den Charakter der Schwimmbewegungen, in andern den der Stosskrämpfe Eigenthümlich ist für diese Abtheilung, welche man schlechtweg als Krampfgifte bezeichnet, der Wechsel von hochgradig darniederliegender Gehirnthätigkeit (Sopor, Koma) mit den heftigsten Muskelbewegungen, welche die Thiere oft im Kreise umherdrehen, ein Verhalten, welches den durch die betreffenden Gifte hervorgebrachten Krampfanfall als ausserordentlich ähnlich einem epileptischen erscheinen lässt, zumal wenn auch die Kiefermuskeln in Mitleidenschaft gezogen sind und in Folge von deren Betheiligung Massen schaumigen Schleims dem Maule der Thiere entfliessen. Ich bezeichne diese Abtheilung der Gifte als Hirnkrampfgifte; will man sie um den hauptsächlichsten Repräsentanten derselben gruppiren, so würde die Bezeichnung "Gruppe des Pikrotoxins" angemessen erscheinen.

Die letztere Gruppe steht dann gegenüber der "Gruppe des Strychnins" oder den spinalen Krampfgiften, wie ich die durch Steigerung der Reflexfunction des Rückenmarks den sogenannten Tetanus toxicus erzeugenden Gifte lieber nennen möchte. Das Bild der Vergiftung ist wesentlich abweichend durch die länger dauernde Contraction der Muskeln und das vorzugsweise Ergriffensein der Extensoren

Th. Husemann, Verbreit, d. Krampfgifte im Pflanzenreiche etc. 195

(Streckmuskeln), es entspricht den verschiedenen Formen des Starrkrampfes, welche die Pathologie unterscheidet, je nach dem der Körper gerade gestreckt oder nach vorn, nach hinten oder nach den Seiten hin gekrümmt erscheint.

Man hat in der neuesten Zeit eine Fusion dieser beiden Arten der Krampfgifte herbeiführen wollen, indem man die Ansicht aufgestellt hat, dass auch bei der Gruppe des Strychnins zuerst die Medulla oblongata afficirt sei. Es ist hier nicht der Ort, die Gründe darzulegen, welche gegen eine solche Einigung sprechen. Dagegen müssen wir hervorheben, dass allerdings einerseits im Verlaufe von Vergiftungen durch exquisite Hirnkrampfgifte auch intercurrent tetanische Paroxysmen vorkommen, welche nicht allein gegen Schluss der ganzen Vergiftung auftreten, und dass andererseits bei einzelnen, der Gruppe des Strychnins zugezählten Stoffen auch klonische Krämpfe neben dem Tetanus sich einstellen, z. B. bei den Ammoniakalien, dass also gewisse Uebergänge von einer zur andern Gruppe sich nicht in Abrede stellen lassen.

Die letzten Jahre, in denen die Erforschung der Wirkung giftiger Substanzen so überaus eifrig betrieben wurde, haben übrigens gelehrt, dass wir bezüglich der krampferregenden Stoffe nicht mit den oben angegebenen Abtheilungen auskommen und dass wir neben den central wirkenden Substanzen noch solche zu unterscheiden haben, welche peripherisch entweder auf die Muskeln oder auf die intramusculären Nervenendigungen wirken. Schon vor mehreren Jahren zeigten Bezold und Hirt, dass das Veratrin in eigenthümlicher Weise auf die Muskelsubstanz einwirke, indem es zu einer auffallenden Verlängerung der Muskelzusammenziehung, die bei directer Reizung des Muskels oder auch indirect bei Reizung des zuführenden Nerven hervortrete, führe. Diese eigenthümliche, früher übersehene oder auch, da sie ch beim vergifteten Thiere häufig an einer grösseren Abieilung von Muskeln gleichzeitig zu erkennen giebt, als ntral gedeutete Erscheinung dauert beim Frosche auch ch eine Zeit lang in einer abgeschnittenen Extremität Ganz in der neuesten Zeit haben Gergens in Strass-

burg und die Holländer Swaen und Putzeys in dem allerdings nicht den Pflanzenstoffen angehörigen Guanidin eine Substanz erkannt, welche dadurch klonische Krämpfe hervorruft, dass sie eine hochgradige Erregung der in den Muskeln sich verzweigenden Nervenendigungen setzt. Roeber u. A. hatten freilich bereits früher die bei Nicotin, Physostigmin und andern Giften vorkommenden unfreiwilligen Zusammenziehungen einzelner Muskelfasern (sogenannte fibrilläre Zuckungen) oder einzelner Muskelbündel (fasciculäre Zuckungen) von einer Erregung der im Muskel verlaufenden Nervenendigungen abgeleitet, aber dass sich solche in so gewaltigen Maasse steigern könnten, dass sie das Bild allgemeiner klonischer Krämpfe vortäuschen, ist erst seit den genannten Untersuchungen über Guanidin bekannt. Es liegt nun nicht fern, zu vermuthen, dass sich neben Veratrin und Guanidin noch eine Anzahl anderer krampferregender Gifte finden werden, deren Wirkung vorzugsweise auf die peripherischen Nerven oder Muskeln gerichtet ist. Es brauchen die letzten Organe freilich nicht ausschliesslich afficirt zu sein, denn sowohl beim Veratrin als beim Guanidin scheint auch eine reizende Wirkung auf centrale Theile des Nervensystems und namentlich auf das Rückenmark stattzufinden, welche freilich von Andern in Abrede gestellt wird. Schon nach der Entdeckung der Muskelwirkung des Veratrins haben Buchheim und Weiland nach Stoffen gesucht, welche dem Veratrin analog wirkten und glaubten im Sabadillin, Delphinin und andern eine gleiche Wirkung annehmen zu können; doch ruft keiner dieser vermeintlich den Muskeltonus hebenden Stoffe ein der Veratrinvergiftung ähnliches Bild hervor, und die mit feineren physiologischen Instrumenten erhaltenen Resultate beruhen nach Böhm auf Irrthum. Mindestens ein Theil der heftigen klonischen Krämpfe, welche die Carbolsäure bei Warmblütern hervorruft, muss auf die Reizung peripherischer Gebilde bezogen werden, da nach neueren von mir angestellten Versuchen bei Kaninchen die Krämpfe in den Hinterbeinen auch nach vollständiger Zerstörung der unteren Partie des Rückenmarks bestehen bleiben.

Ich werde auf diese Verhältnisse bei Besprechung der einzelnen Krampfgifte zurückkommen, insofern sich damit ein allgemeineres Interesse verbindet, nicht nur ein rein physiologisches. Indem ich daher hier darauf verzichte, tiefer in die Theorien der Action der Krampfgifte mich einzulassen, will ich nur einen Punkt hervorheben, welcher für die forensische Toxikologie von grösster Bedeutung ist. Bekanntlich hat man als besondere Art des Nachweises der Vergiftung den physiologischen hingestellt, d. h. den auf Experimente an Thieren, welche ein bestimmten Giften zugehöriges Krankheitsbild ergeben, gegründeten Beweis, dass in den Körper des Vergifteten diese und keine andere Substanz eingeführt worden sei. Ich habe schon im Supplement zu meinem Handbuche der Toxikologie ausgeführt, dass die Bedeutung dieses Beweises namentlich von Tardieu und Roussin weit überschätzt worden ist und dass er auf jeden Fall dem chemischen Nachweise, soweit dieser durch scharfe Reactionen geliefert wird, an Bestimmtheit weit nachstehe, ja zweckmässig sogar höchstens als Unterstützungsmittel des chemischen Nachweises angesehen werde. Wir sind, wie ich bereits früher betont habe, durch derartige Versuche nicht im Stande, ein bestimmtes Gift nachzuweisen. Wenn wir z. B. vermittelst eines Extracts aus dem Magen eines mit Atropin Vergifteten die Pupille einer Katze hochgradig erweitern können, so beweisen wir damit durchaus nicht, dass es sich um eine Atropinvergiftung handelt, sondern nur, dass eine mydriatische Substanz im Mageninhalte existire, die eben so gut auch Hyoscyamin sein könnte; ebenso weisen wir, wenn wir mittelst eines analogen Extracts bei Fröschen systolischen Herzstillstand herbeiführen, damit keineswegs das Vorhandensein von Digitalin oder Digitoxin nach, sondern dasjenige eines Herzgiftes, welches nach Art des Digitalin wirkt. Neben Atropin und Digitalin sind bekanntlich Strychnin und Pikrotoxin als zum physiologischen Nachweise der Vergiftung besonders geeignet bezeichnet, wobei man als Versuchsthiere vorzugsweise Frösche verwendet. Es versteht sich von selbst, dass wir auch hier, wenn wir das charakteristische Bild des

Strychnismus oder Pikrotoxinismus bei den genannten Thieren beobachten, uns daraus höchstens der Schluss erlaubt ist, dass wir es mit einem spinalen oder cerebralen Krampfgifte zu thun haben. Aber selbst dieser Schluss ist nicht ohne Weiteres gestattet, da das Verhalten der Rückenmarks - und Hirnkrampfgifte bei Fröschen und Warmblütern ein im hohen Grade mannigfaltiges ist. Man ist freilich gewohnt, ein besonderes Bild der Intoxication mit spinalen und cerebralen Krampfgiften beim Frosche zu statuiren und wenn man ausschliesslich das Pikrotoxin und das Strychnin berücksichtigt, so springen allerdings die Besonderheiten der Wirkung in Der Strychnismus äussert sich ausschliesslich die Augen. durch die bekannten gewaltsamen Ausstreckungen der Extremitäten und des Körpers, welche durch jede leise Berührung hervorgehoben werden, durch jene erstaunlich gesteigerte Reflexaction, welche oft 24 Stunden und länger dauert, ehe das Versuchsthier zu Grunde geht. Der Tetanus tritt schon bei sehr geringen Mengen in wenigen Minuten ein. Das Bild der Pikrotoxinvergiftung beim Frosche, wie es zuerst von Roeber (Archiv f. Anatomie und Physiologie 1869 H. 1. p. 30) ausserordentlich exact beschrieben wurde, gestaltet sich so, dass zunächst nach der Einführung des Giftes unter die Haut Unruhe eintritt, dann nach circa 18 Min. die Bewegungen schwerfällig werden, Somnolenz und Herabsetzung, bisweilen Vernichtung der Reflexerregbarkeit eintritt. welche letztere allmählig wieder deutlich wird, dass dann nach einiger Zeit, etwa einer Viertelstunde, Anfälle von Opisthotonas eintreten, welche mit einer trommelartigen Auftreibung des Bauches verbunden sind, Diese Anfälle, welche sich alle 30-40 Sec. wiederholen, gehen mit Excitationsphänomenen (schnelles Fortschieben auf dem kugelförmigen Hinterleibe, Halbdrehungen im Kreise) einher und enden unter heftigen tonischen Krämpfen der Beine und plötzlichem Abschwellen des Abdomens bei aufgesperrtem Maule und einem laut knarrenden Geräusche, um einem Zustande höchster Erschöpfung Platz zu machen, auf welchen dann wieder Emprosthotonas mit den wunderlichsten Stellungen der Hinterextremi-

täten, Ueberschlagen, Kreisbewegungen, Rückwärts- oder Seitwärtsschieben und schliesslich Orthotonas folgt. Anfälle, welche im Laufe der Vergiftung allmählig an Intensität abnehmen, führen bei grösseren Mengen in einigen Stunden, bei kleinen oft erst nach mehreren Tagen zum Tode. Es lässt sich, wenn man die bisher als Tetanica und Hirnkrampfgifte zusammengefassten Substanzen bezüglich durch sie verursachten Intoxicationssymptome betrachtet, beim Frosche nicht verkennen, dass es einzelne giebt, deren Wirkungen sich mit denen des Strychnins resp. des Pikrotoxins decken. So ist der durch das bekannte Opiumalkaloïd Thebaïn hervorgerufene Tetanus sowohl in Bezug auf Intensität als auf Dauer der Anfälle von dem Strychnintetanus nicht zu unterscheiden. Auch die Zeit des Eintritts der Convulsionen differirt bei diesen Stoffen nicht, während allerdings ein Unterschied in der Dosis stattfindet.*) Ebenso ist das von Böhm beschriebene Vergiftungsbild, welches das active Princip des Wasserschierlings, das von ihm als Cicutoxin bezeichnete Harz, beim Frosche erzeugt, vollständig dem durch Pikrotoxin hervorgerufenen gleich. Weit häufiger indessen treffen wir Abweichungen an in der Weise, dass Substanzen, welche den exquisitesten Tetanus bei Warmblütern erzeugen, dies nicht bei Fröschen thuen oder dass Stoffe, welche unzweifelhaft durch Reizung im Hirn belegener Centren klonische und tonische Convulsionen bei Kaninchen und andern Säugethieren bedingen, beim Frosche nicht das Bild der Pikrotoxinvergiftung liefern. In Bezug auf die tetanisirenden Gifte heben wir hervor, dass z. B. das dem Strychnin so nahe stehende Brucin, welches bei Kaninchen in geeigneter Dosis

^{*)} Thebaïn hat dagegen nach meinen Versuchen beim Warmblüter ch eine, früher auch schon von Rabuteau hervorgehobene Wirkung, Iche dem Strychnin abgeht. Giebt man Thebaïn in Gaben, welche inen eigentlichen Tetanus erzeugen, so zeigt sich eine überaus starke srabsetzung der Sensibilität und das Thier reagirt weder auf Brennen ch auf Kneifen. Ich habe diese Versuche mit einem durchaus reinen stallisirten Präparate von salzsaurem Thebaïn, das ich der Güte des rn T. und H. Smith in London verdanke, angestellt.

Reflextetanus nach Art des Strychnins erzeugt, nach den Versuchen von von Wittich und Liedtke (1875) vorzugsweise paralysirend auf die peripherischen Nervenendigungen, somit nach Art des Curare, wirkt. Allerdings kommen auch bei brucinisirten Fröschen Muskelzuckungen vor, aber hauptsächlich nur fibrilläre, und zum eigentlichen Tetanus kommt es höchstens bei den so reizbaren Frühlingsfröschen, die übrigens ja, wie man weiss, schon in Folge einfacher Verletzungen mit der Scheere in Tetanus verfallen. würde daher im Falle einer Brucinvergiftung nicht erwarten dürfen, mittelst eines Extracts aus Leichentheilen den Nachweis eines tetanisirenden Giftes durch ein Froschexperiment zu führen. Was dann weiter das Fehlen der charakteristischen Phänomene des Pikrotoxismus bei eigentlichen Hirnkrampfgiften betrifft, so kommt dieses noch verhältnissmässig häufiger vor. Nach den Untersuchungen von Schmiedeberg und Perrier (1874) gehören der Gruppe des Pikrotoxins zwei Spaltungsproducte von Digitalisstoffen, das Toxiresin und Digitaliresin, an. Untersucht man die bei beiden mitgetheilten Versuchsprotokolle, so findet man nur beim Digitaliresin "petits cris," eine Reminiscenz an das oben mitgetheilte Bild, aber auch hier fehlt jener charakteristische Tympanites und der damit verbundene Anfall von Excitation u. s. w., welchen in einer Arbeit über das ebenfalls zu den Krampfgiften gehörige, dem Amylnitrit isomere Nitropentan Filehne als einen maniakalischen Anfall auffasst, ferner fehlt der Emprosthotonas, und das Krankheitsbild entspricht im Wesentlichen dem durch Strychnin hervorgerufenen, von dem das durch Toxiresin erzeugte, welchen die petits cris mangeln, nur in Bezug auf die Intensität der Paroxysmen abweicht. Man hat in der That manche Hirnkrampfgifte wegen der tonischen Krämpfe, welche sie bei Fröschen verursachen, als tetanisirende bezeichnet, obschon man doch nur solche Stoffe mit diesem Namen zu belegen berechtigt ist, welche auf verschiedene Thierklassen in der angeführten Weise einwirken. Man hat lange Zeit, auf Froschversuche gestützt, das Nitroglycerin als ein zur Gruppe des Strychnins gehöriges Gift bezeichnet und

doch ruft es nur, wenn es in sehr grossen Mengen bei Säugethieren in das Blut auf einmal eindringt, überhaupt Krämpfe, und zwar meist vorwiegend klonische, hervor. Bekanntlich haben neuerdings Harnack und Witkowski den Nachweis geliefert, dass in der Calabarbohne neben dem Physostigmin eine zweite basische Substanz, welcher sie den Namen Calabarin beigelegt haben, existire. Wiederholt hatten schon früher verschiedene Experimentatoren darauf hingewiesen, dass das im Handel vorkommende Physostigmin häufig nicht eine primäre paralysirende Wirkung zeige, sondern eine die Reflexaction steigernde, und man ist sogar soweit gegangen, die Herabsetzung der Reflexerregbarkeit bei der namentlich von englischen Aerzten mit grossem Erfolge benutzten Behandlung des Wundstarrkrampfs mit Calabarextract als eine secundare Lähmung nach voraufgegangener primärer hochgradiger Erregung des Rückenmarks, von welcher freilich die betreffenden Krankengeschichten nichts mitzutheilen haben, zu betrachten. Alles dies geschieht auf Grund der tetanisirenden Wirkung unreinen Physostigmins bei Fröschen, welche offenbar von der Beimengung von Calabarin abhängig ist, welches nach den ebenfalls an Fröschen angestellten Versuchen von Harnack und Witkowski bei Kaltblütern einen heftigen strychninartigen Tetanus hervorbringt.*) Ich habe kürzlich Gelegenheit gehabt, mit einem mir von Herrn E. Merck in Darmstadt gütigst zur Disposition gestellten, nach der Methode von Harnack bereiteten Calabarin an Kaninchen zu experimentiren. Es ergab sich dabei das Resultat, dass das Calabarin auf den genannten Warmblüter durchaus nicht nach Art des Strychnins tetanisirend wirkt, sondern ein Vergiftungsbild erzeugt, wie es das Pikrotoxin und die reinen Hirnkrampfgifte hervorzurufen pflegen. Dieses Bild manifestirte sich am prägnantesten an einem vorher noch einmal tüchtig mit Aether ausgeschüttelten Theile des Versuchsmaterials. Durch dieses Verfahren wurde freilich die Giftigkeit des betreffenden Präparats stark verringert, aber auch aus dem Intoxicationsbilde

^{*)} Archiv f. experimentelle Pharmakologie V. H. 6. p. 404.

die dasselbe trübenden Erscheinungen der Physostigminvergiftung, insbesondere die starke Steigerung der Peristaltik, der Speichelfluss und die Pupillenverengung entfernt. Ich bemerke, dass das betreffende Präparat auch eine grosse Menge jenes auf den Thierkörper unwirksamen Farbstoffes enthielt, welcher so leicht aus dem Physostigmin entsteht und von Duquesnel den Namen Rubreserin erhielt. Derselbe war in dem von mir benutzten Calabarinpräparate sogar noch weit reichlicher vorhanden als in einem ebenfalls von Herrn E. Merck in Darmstadt herrührenden Präparate des Physostigmins, welches letztere bezüglich seiner Activität und der durch dasselbe erzeugten Vergiftungserscheinungen, so wie bezüglich seiner verengenden Wirkung auf die Pupille vollkommen gleichwerthig mit dem frisch dargestellten reinen Physostigmin erwies, welches Harnack und Witkowski bei ihren Versuchen benutzten.*)

Die über Toxiresin, und Digitaliresin, Nitroglycerin und Calabarin gemachten Erfahrungen machen uns sehr zweiselhaft, ob wir manche bisher nur an Fröschen untersuchte Giste, welche bei den genannten Versuchsthieren tetanische Convulsionen erregen, auch wirklich den Rückenmarkskrampfgisten beizählen dürsen. Ich hege einen solchen Zweisel namentlich bezüglich der in der neuesten Zeit (1876) von Sidney Ringer und William Murrell den tetanisirenden Gisten ausschliesslich nach Froschversuchen zugezählten beiden Pflanzengisten, Gelsemium sempervirens und Buxus sempervirens. Die erstgenannte Apocynee scheint toxikodynamisch der Calabarpflanze darin nahe zu stehen, dass beide ein lähmendes und ein erregendes Princip nebeneinander einschliessen und dass der erregende (krampfmachende) Stoff vorzugsweise sich

^{*)} Es ist, soweit ich bis jetzt das Verhalten des Rubreserins zum Physostigmin übersehe, vollkommen unmöglich, die Entstehung des ersteren aus letzterem bei längerer Aufbewahrung von Physostigmin unter den gewöhnlichen Verhältnissen zu verhüten. Ob es Präparate giebt, welche leichter als andere zur Zersetzung geneigt sind, wie dies Harnack und Witkowski nach Maassgabe des Verhaltens vom Pariser "Eserin" zu dem von ihnen selbst dargestellten Physostigmin andeuten, bin ich zu entscheiden ausser Stande.

geltend macht, wenn das aus demselben isolirte Princip in Anwendung kommt, weniger wenn aus den resp. Pflanzen dargestellte Extracte zu den Versuchen dienen.*) Dagegen hat sich die tetanisirende Wirksamkeit von Buxus sempervirens gerade am Extract aus dieser Euphorbiacee herausgestellt. Bei beiden neuen Krampfgiften wird allerdings eine gewisse Differenz gegenüber der Wirkung des Strychnins bei Fröschen hervorgehoben, darin bestehend, dass dem Tetanus selbst ein Zustand herabgesetzter Reflexerregbarkeit vorausgeht und dass die tetanischen Krämpfe im Verhältnisse erst ausserordentlich spät eintreten. Beim Gelsemin ist der Tetanus offenbar weniger ausgeprägt als beim Strychnin und zur Hervorrufung eines Anfalls bedarf es intensiverer Reize; beim Buxus ist nach Sidney Ringer und Murrell die Intensität der Krämpfe grösser als beim Strychnin selbst. Ich nehme keinen Anstand, es auszusprechen, dass das Stadium der Herabsetzung der Reflexerregbarkeit, da es ja auch in ausgesprochener Weise nach Pikrotoxin zur Beobachtung gelangt, ein Moment mehr ist, um die Zugehörigkeit der beiden neuen vermeintlichen Tetanica zu den Hirnkrampfgiften im hohen Grade wahrscheinlich zu machen. Wenden wir unsere bisherigen Betrachtungen

^{*)} Da ich früher niemals bei der Prüfung verschiedener aus der Calabarbohne dargestellten Extracte einen Tetanus bei Fröschen erhielt, vermuthlich weil das in überwiegender Menge vorhandene paralysirende Princip (Physostigmin) das krampferregende Princip (Calabarin) nicht zur Wirkung gelangen liess, und da die Beobachtungen von Nothnagel, Rossbach u. A. über eine tetanisirende Wirkung der Calabarbohne auf Versuchen mit käuflichem Physostigmin beruhen, so neigte ich mich früher der Ansicht zu, dass bei der Bereitung des Physostigmins durch chemische Einflüsse ein Theil desselben zersetzt werde und eine neue Substanz von veränderter Wirkung entstehe. Seit indess Harnack und Witkowski efunden haben, dass in einem englischen Calabarextracte fast ausschliessch Calabarin und kein Physostigmin existirte, kann man wohl kaum nhin, anzunehmen, dass das Calabarin in den Semina Physostigmatis räformirt enthalten ist; man müsste denn annehmen, dass das Calabarin h ausserordentlich leicht aus Physostigmin bilde, so dass seine Entstehung ion durch einfaches Erhitzen geschähe, wofür bis jetzt mindestens kein weis vorliegt.

204 Th. Husemann, Verbreit. d. Krampfgifte im Pflanzenreiche etc.

auf den sogenannten physiologischen Nachweis der Vergiftungen an, so können wir folgende Sätze als bewiesen ansehen:

- 1) Es giebt tetanisirende Gifte, welche bei Warmblütern und bei Fröschen das charakteristiche Bild des Reflextetanus hervorrufen (Strychnin, Thebaïn). Der Tetanus tritt hier in verhältnissmässig kurzer Zeit nach vorausgehender Steigerung der Reflexerregbarkeit oder auch ohne eine solche ein und die Krämpfe werden durch die leisesten Reize hervorgebracht. Das Intoxicationsbild dauert selbst bei geringen Dosen des Giftes 24 Std. und länger. Es unterliegt keinem Zweifel, dass das aus dem Mageninhalte oder aus Leichentheilen vergifteter Menschen wiedergewonnene Strychnin und das aus dem Mageninhalte abgeschiedene Thebaïn*) dieselben Erschei nungen bei Fröschen hervorbringen.
- 2) Wenn somit für die beiden genannten tetanisirenden Gifte der physiologische Nachweis der Vergiftung von Bedeutung erscheint und selbst insbesondere für das Strychnin mit grosser Präcision an geringem isolirtem Material geliefert werden kann, so giebt es andererseits Alkaloïde, welche bei Säugethieren und Menschen die Erscheinungen der Strychninvergiftung in exquisitester Weise hervorrufen, ohne dass sie beim Frosche eigentlichen Tetanus erzeugen (Brucin). Wird aus der Leiche eines Vergifteten, der unter tetanischen Krämpfen zu Grunde gegangen ist, ein derartiges Alkaloïd, z. B. Brucin, isolirt, so muss selbstverständlich durch Frosch-

^{*)} Bezüglich des Thebaïns haben die Versuche von Dragendorff und Schwemmann (1871) den Nachweis geliefert, dess die Isolirung desselben zwar wohl aus dem Mageninhalt und vielleicht auch aus der Leber, nicht aber aus anderen Theilen damit vergifteter Thiere, namentlich nicht aus dem Harn möglich ist, wonach es wahrscheinlich ist, dass wenigstens eine theilweise Zersetzung des Thebaïns im Thierkörper stattfindet. Man wird daher bei etwaigen Thebaïnvergiftungen vorzugsweise auf den Mageninhalt seine Aufmerksamkeit zu richten haben. Uebrigens ist Thebaïn für den Menschen verhältnissmässig wenig giftig, da nach den Selbstversuchen von Rabuteau selbst 1 Degm. eingeführt werden kannohne überhaupt Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. Für die praktische Toxikologie dürfte der betreffende Stoff höchstens als Opiumbestandtheil von Bedeutung sein.

Th. Husemann, Verbreit. d. Krampfgifte im Pflanzenreiche etc. 205 versuche der Nachweis einer Vergiftung durch ein tetanisirendes Gift misslingen.*)

- 3) Es giebt einzelne Hirnkrampfgifte, welche in exquisitester Weise das eben geschilderte Bild der Pikrotoxinvergiftung, für welches ein Wechsel von Hirndepression und Krämpfen charakteristisch ist, bei Warmblütern und Fröschen erzeugen. Bei Vergiftungen mit derartigen Stoffen, zu welchen ausser Pikrotoxin namentlich noch Cicutoxin, Coriamyrthin und Codeïn gehören, ist unter geeigneten Cautelen durch Versuche an Fröschen der Nachweis der mit einem Hirnkrampfgifte geschehenen Intoxication zu führen. Von besonderer Bedeutung ist dieser Nachweis für die Wasserschierlingvergiftung, insoweit als für das jetzt als Cicutoxin bezeichnete active Harz sehr charakteristische chemische Reactionen nicht existiren.
- 4) Manche Stoffe, welche bei Sängethieren das ausgeprägte Bild der Pikrotoxinvergiftung liefern, geben bei Fröschen nicht dasselbe Bild. Bei einzelnen (Toxiresin, Nitroglycerin) entsteht beim Frosche ein Symptomencomplex, welcher dem durch Strychnin und Thebaïn hervorgebrachten Tetanus im

^{*)} Nach dem oben über das Bruein Mitgetheilten beweist das Auftreten von curareartiger Lähmung nichts gegen die Möglichkeit des Vorhandenseins eines Stoffs, welcher bei Säugethieren exquisiten Tetanus hervorruft. Nach den Angaben von Rabuteau und Peyre scheint derartige Lähmung auch bei dem zuerst von Fraser als Tetanicum erkannten westafrikanischen Gottesgerichtsgifte Akazga neben und vor tetanischen Krämpfen bei Fröschen hervorzutreten und bei Anwendung sehr kleiner Dosen ganz ohne die letzteren vorzukommen. Das Akazga und das von Fraser darin nachgewiesene Akazgin dürfte freilich für die forensische Toxikologie keine Bedeutung haben, während das Brucin, da verschiedene Theile von Strychnosarten bekanntlich fast ausschliesslich Brucin enthalten, z. B. die früher soviel als Gift in Frage gekommene falsche Angosturarinde, in der That ein toxikologisches Interesse beanspruchen. Ich habe bereits vor mehreren Jahren das Factum hervorgehoben, dass sehr grosse Juantitäten Strychnin Frösche ohne Tetanus tödten, und neuerdings haben Liedtke und von Wittich gezeigt, dass solche Mengen Lähmung der peripherischen Nervenendigungen bedingen. Für den physiologischen Nachweis der Strychninvergiftung erscheinen diese paralytischen Symptome on nur untergeordneter Bedeutung, da der Experimentator den ganzen Imständen nach in der Regel nur minimale Mengen benutzen kann.

206 Th. Husemann, Verbreit. d. Krampfgifte im Pflanzenreiche etc.

hohen Grade analog oder geradezu identisch ist. Man darf daher, wenn eine aus der Leiche eines unter klonischen und tonischen länger anhaltenden Krämpfen zu Grunde Gegangenen beim Versuchsfrosche Tetanus erzeugt, nicht mit absoluter Sicherheit schliessen, dass keine Vergiftung durch ein sogenanntes Hirnkrampfgift vorliege.

5) Sind die Erscheinungen der Vergiftung in einem forensischen Falle nicht bekannt, so liefert der durch eine aus dem Leichnam isolirte Substanz bei Fröschen erzeugte "Strychnintetanus" keineswegs den Beweis, dass ein auch bei Kaltblütern exquisiten Starrkrampf erzeugendes Rückenmarkskrampfgift im Spiele sei, da möglicherweise auch ein Hirnkrampfgift den betreffenden Froschtetanus bewirkt haben kann. Ueber das Vorhandensein der einzelnen Stoffe können nur die chemischen Reactionen entscheiden, insoweit nicht der bei der Analyse befolgte Gang gewisse Substanzen ausschliesst.

Ich brauche wohl kaum hervorzuheben, dass nur, wo in ausgesprochenster Weise und längere Zeit hindurch die Erscheinungen der Rückenmarkskrampfgifte oder der Hirnkrampfgifte*) hervortreten, überhaupt ein für die medicolegale Diagnose der Intoxication zulässiger Schluss gezogen werden

^{*)} In Bezug auf die Hirnkrampfgifte muss ich noch eine Thatsache erwähnen, welche einigermaassen ein Pendant zu dem oben hervorgehobenen verschiedenen Verhalten des Strychnins und Thebaïns bei Warmblütern darstellt. Böhm hat auf die Identität der Wirkung der Bariumverbindungen bei Fröschen mit den Hirnkrampfgiften hingewiesen. Wie von ihm hervorgehoben ist und wie ich auf der Basis älterer und neuerer Versuche mit Chlorbarium am Kaninchen bestätigen kann, weicht das Vergiftungsbild dagegen bei Warmblütern erheblich ab, insofern hier in den meisten Fällen jede Andeutung von convulsivischen Zusammenziehungen der Muskeln fehlt und nur vereinzelt terminale Krämpfe vorkommen. Die wesentlichsten Erscheinungen der Vergiftung mit Bariumverbindungen (und wahrscheinlich auch mit Strontiumsalzen) sind die enorme Adynamie und die hochgradige Steigerung der Peristaltik, durch welche letztere bisweilen Prolapsus ani resultirt. Ob die Bariumkrämpfe beim Frosche den Ausdruck heftiger Schmerzen in Folge intensiver Darmentzündung darstellen, wage ich vorläufig nicht positiv zu behaupten.

darf. Da, wo nur vereinzelte Muskelcontractionen oder wenige nur durch die Einwirkung eines stärkeren Reizes hervorgebrachte tetanische Paroxysmen in sehr langen Intervallen zur Erscheinung kommen, thuen wir wohl, den betreffenden Beweis als nicht erbracht anzusehen, obschon sich ja natürlicher Weise auch solche in Folge der Action von Strychnin, Pikrotoxin u. s. w. geltend machen können. Es giebt aber eine grosse Anzahl von Substanzen, welche bei einer vorwiegend paralysirenden Wirkung auch eine convulsionenerzeugende besitzen. Schon vor längeren Jahren hat z. B. Fraser den Nachweis geliefert, dass das Atropin bei Fröschen nach einem längeren paralytischen Stadium ein oft sogar mehrere Tage dauerndes Stadium convulsivum hervorbringe. Wir wissen auch längst, dass ein Frosch, namentlich ein Frühlingsfrosch, durch einen einzigen Schnitt mit der Scheere in Tetanus versetzt werden kann. Nach der Einführung der durchbohrten Nadel der Pravaz'schen Spritze habe ich dies freilich bisher noch nicht beobachtet. Jedenfalls wird man, um den physiologischen Beweis der Vergiftung mit Giften aus den Gruppen des Strychnins und Pikrotoxins zu haben, neben der Dauer der Erscheinungen auch deren frühzeitiges Auftreten als ein wesentliches Moment betrachten müssen.

Ich muss endlich in Bezug auf den physiologischen Nachweis mit Strychnin und verwandten Stoffen noch auf eine neue Errungenschaft der Toxikologie hinweisen, welche auf verschiedene andere Gebiete der Medicin einen wichtigen Einfluss auszuüben verspricht. Professor Lombroso in Turin und Carlo Erba in Mailand haben unter den bei der Fäulniss von Mais entstehenden Producten eine Substanz aufgefunden, welche auf Frösche nach Art des Strychnins tetanisirend wirkt und auf höhere Thiere ebenfalls einen krampferregenden Einfluss ausübt, wobei jedoch eine narkotische benwirkung sich geltend macht. Die fragliche Substanz it den Namen Pellagrozein erhalten, weil die Entdecker inehmen, dass sie in einer ursächlichen Beziehung zu der verschiedenen Gegenden Italiens vorkommenden eigenthümhen Affection steht, die wegen der dabei auftretenden Ver-

änderungen der Haut'den Namen Pellagra führt. Lassen wir diese Beziehungen vorläufig auf sich beruhen, so lehrt das Auffinden des Pellagrozein jedenfalls, dass unter dem Einfluss der Fäulniss aus organischen Materien ein Stoff entstehen kann, welcher tetanische oder tetaniforme Convulsionen hervorbringt. Es wird dadurch eine neue Grundlage für jene Anschauung gewonnen, welche manche Formen des Tetanus und Trismus, sei es des nach Verletzung auftretenden Wundstarrkrampfs, sei es des Trismus neonatorum auf septische Es wird dadurch aber auch eine Processe zurückführt. neue Schwierigkeit geschaffen für den Nachweis tetanisirender Pflanzenstoffe und anderer Gifte durch Extraction von Leichentheilen, insofern möglicherweise bei fortgeschrittener Zersetzung sich ein dem Pellagrozein identisches oder doch wenigstens in seiner Wirkung ihm gleichkommendes Princip bildet. Im Laufe des bekannten Processes Trümpy machten schon Aebi und Schwarzenbach darauf aufmerksam, dass mit Alkohol und Salzsäure gemachte Auszüge von Leichentheilen bei Fröschen ein mit dem Tode endigendes Intoxicationsbild erzeugen können, welches ein nicht ganz Unbefangener als von Strychnin herrührend ansehen könnte. Aebi und Schwarzenbach glaubten damals, dass es sich um die Bildung von Salzsäureaether handle; plausibler erscheint, besonders unter Berücksichtigung des Pellagrozeïns die schon früher von Devergie aufgestellte Hypothese, dass die Fäulniss selbst einen solchen Stoff zu produciren im Stande sei, *)

Es sei mir gestattet, an meine Bemerkungen über die eigenthümliche Differenz der Action der nach Art des Strychnins und Pikrotoxins wirkenden Gifte noch eine kurze Notiz in Hinsicht analoger Verhältnisse gewisser giftiger Substanzen, die nicht mit völliger Sicherheit einer der erwähnten Gruppen zugewiesen werden können, zu schliessen. Es ist ein schon

^{*)} Ich bemerke, dass ich durch die Freundlichkeit der Herren Erba und Lombroso nicht allein das Pellagrozein, sondern auch verschiedene andere, aus faulem Mais dargestellte Producte erhalten habe. Ich hoffe auf diese theils bereits in Italien als Medicamente benutzten Präparate recht bald zurückkommen zu können.

früher von mir und verschiedenen Andern hervorgehobenes Factum, dass die Carbolsäure ihre krampfmachende Wirkung in weit intensiverer Weise bei Säugethieren und Vögeln äussert als bei Kaltblütern. Ganz das Nämliche ist beim Camphor der Fall, welcher sich übrigens von der Carbolsäure dadurch unterscheidet, dass er sehr leicht beim Menschen klonische und tonische Krämpfe erregt, während die Carbolsäure solche nur ganz ausnahmsweise hervorruft. Man darf sich über derartige Differenzen nicht wundern, wenn man bedenkt, dass ja bezüglich der Wirkung des Caffeins und des Aconitins auf zwei Angehörige derselben Thierspecies, nämlich auf Rana esculenta und Rana temporaria, dem Muskel- und Nervensystem gegenüber die erheblichsten Unterschiede beste-Eine Klärung dieser Eigenthümlichkeiten ist erst dann möglich, wenn wir über die chemischen Verhältnisse der einzelnen Organe und Systeme durch die Chemie genügenden Aufschluss erhalten haben. Verfolgen wir nun die Verbreitung der Krampfgifte in den eigentlichen Familien, so finden wir exquisite Tetanica ausschliesslich in den beiden Familien der Loganaceae und Papaveraceae, welche letztere Familie dadurch, dass sie uns auch Repräsentanten zur Gruppe des Pikrotoxins liefert, den Uebergang zu der Abtheilung der Hirnkrampfgifte erzeugenden Familien in geeigneter Weise macht.

Loganiaceae (Strychneae).

In dieser bekanntlich den Apocyneen nahe verwandten Pflanzenfamilie, welche von vielen Botanikern sogar nur als eine Unterfamilie der letzteren aufgefasst wird, finden sich die verschiedenen basischen Stoffe, welche wir als Strychnosalkaloide zusammenfassen. Es ist mir im hohen Grade wahrscheinlich, dass neben dem Strychnin und Brucin in den Samen von Strychnos nux vomica noch andere ebenfalls bei Varmblütern und theilweise wohl auch bei Kaltblütern tetaniirende Gifte, vermuthlich Alkaloide, vorhanden sind. Ich chliesse das namentlich aus dem Umstande, dass im Handel Brucinsorten vorkommen, welche tetanisirend auf Frösche irken, ohne dass wir dafür eine Erklärung in einer stärkeren

Reizbarkeit der betreffenden Versuchsthiere finden, indem die fraglichen Brucinsorten auch bei apathischen Herbstfröschen die charakteristischen Erscheinungen des Strychnintetanus erzeugen und ohne dass in eine Verunreinigung mit Strychnin der Grund läge, denn die so äusserst empfindlichen Reactionen des Strychnins lassen sich, wie ich wenigstens bezüglich eines bestimmten Präparats dieser Art versichern kann, nicht nachweisen. Es ist auf diese Weise erklärlich, wie man erst in der allerneuesten Zeit die die peripherischen Nervenendigungen paralysirende Action des reinen Brucins erkannt hat, während man früher, indem man mehr oder minder unreines Brucin zur Anwendung brachte, auch die Erscheinungen des Strychnintetanus in ausgeprägterer Weise bei Fröschen erhielt. Aus der Anwendung mehr oder minder verunreinigter Präparate von Brucin erklären sich auch die verschiedenen Angaben in Bezug auf die letale Dosis bei Warmblütern. Ich habe neuerdings Gelegenheit gehabt mit einem strychninfreien Brucin zu arbeiten, welches aus einer sehr renommirten und zuverlässigen deutschen Fabrik stammte und trotz der Abwesenheit des Strychnins etwa doppelt so stark wirkte wie das zur Feststellung der letalen Dose in der neueren Zeit von Falck jun benutzte reine Präparat von Brucinum nitricum. ich die näheren Details dieser Untersuchung einer späteren Mittheilung vorbehalte, bemerke ich hier vorläufig nur, dass dieselben in der That eine physiologische Stütze für die chemische Angabe Schützenberger's,*) dass im käuflichen Brucin neben Strychnin und wahrem Brucin noch verschiedene andere (nach Schützenberger sogar neun) Alkaloide sich finden, welche in ihrer Zusammensetzung und bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser differiren. Wie sich zu diesen dann das von Desnoix aufgestellte dritte Strychnosalkaloid, das Igasurin, verhält, weiss ich aus eigener Erfahrung natürlich nicht, aber gemäss den Angaben von Desnoix ist eins der charakteristischsten Merkmale desselben die grössere Löslichkeit in Wasser und nach den von Desnoix in Gemeinschaft

^{*)} Ann. Chim. Phys. (3) LIV. 65. Pflanzenstoffe. p. 414.

Th. Husemann, Verbreit. d. Krampfgifte im Pflanzenreiche etc. 211

mit L. Soubeiran ausgeführten Thierversuchen soll das Igasurin nach Art des Strychnins wirken und hinsichtlich seiner Giftigkeit die Mitte zwischen Strychnin und Brucin halten*).

Dass in Bezug auf die Strychnosalkaloide chemische Untersuchungen sowohl der einzelnen Pflanzen aus der Familie der Strychneen, in denen Strychnin und Brucin vorkommen, als in Bezug auf bisher ununtersuchte Strychneen ein interessantes Resultat versprechen, glaube ich noch hervorheben zu müssen. Interessant ist an sich schon die Vertheilung des Brucins und Strychnins in verschiedenen Theilen von Strychnos nux vomica, insofern als bekanntlich in der falschen Angosturarinde das Brucin in auffallender Weise prävalirt. Andererseits hat A. Husemann**) in dem Upas Radja oder Tieuté, dem eingedickten Safte von Strychnos Tieuté, keine Spur von Brucin nachweisen können. Möglicherweise enthält eine oder die andere der noch nicht untersuchten Strychnosspecies ein von den Alkaloiden der Nux vomica verschiedenes Alkaloid und bildete dann ein Pendant zu der westafrikanischen Akazgapflanze, deren tetanisirendes Princip von Fraser isolirt und als vom Strychnin und Brucin different erkannt wurde. ***) Nachgewiesen sind Strychnin und Brucin unseres Wissens bisher nur in Strychnos nux vomica, Strych. Ignatia, Strych. colubrina und Strych. Tieuté; mit grösster Wahrscheinlichkeit finden sich dieselben auch in Strych. ligustrina. Genauerer Untersuchung bedürftig sind namentlich noch ausser der letzteren Strychnos minor, welche, wie Strychnos colubrina und Strychnos ligustrina, Schlangenholz liefert, ferner Strychnos

^{*)} Pflanzenstoffe. p. 414.

^{**)} Handbuch der Toxikologie. Supplementband. p. 62.

^{***)} In seiner Wirkungsgrösse steht das Akazgin den Angaben von Fraser zufolge dem Brucin nach. Ein stärkeres tetanisirendes Alkaloid ils das Strychnin dürfte bei der Untersuchung der bisher noch nicht näher geprüften Strychnosarten kaum vorkommen. Recht wohl möglich wäre es übrigens, dass bei derartigen Untersuchungen dem Curare ähnlich wirkende Stoffe aufgefunden würden. In dieser Beziehung ist nicht allein er Umstand, dass das Pfeilgift der Indianer von Guyana mit Bestimmt-

212 Th. Husemann, Verbreit. d. Krampfgifte im Pflanzenreiche etc.

axillaris, Strych. potatorum und Strych. bicirrhosa, d. h. sämmtliche ostasiatische Species*).

Papaveraceae.

In dieser Familie ist es Papaver somniferum resp. das aus demselben dargestellte Opium, in welchem tetanisirende Alkaloide vorhanden sind. Dieselben sind sämmtlich schwächer als Strychnin, ja selbst als Brucin und Akazgin. Am giftigsten ist das bereits oben erwähnte Thebaïn, dem sich in absteigender Linie Laudanin, Porphyroxin und Narcotin anschliessen. Die Stellung des Laudanins zu den tetanisirenden Giften kann nach den Untersuchungen von C. Ph. Falck (1874) wohl nicht in Zweifel gezogen werden, während die des Porphyroxins und Narcotins keineswegs als völlig gesichert erscheint. Hinsichtlich des Porphyroxins kann nach den wenigen darüber angestellten Versuchen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um ein nach Art des Pikrotoxins wirkendes Gift handle; wenigstens geht bei Fröschen nach den Versuchen von Baxt**) dem Tetanus ein narkotischer Zustand voraus, der übrigens hier auch möglicherweise wie beim Brucin mit einer Paralyse der Nervenendigungen im Zusammenhange stehen mag. Die Erschei-

heit von Strychnosarten abzuleiten ist, sondern auch die Thatsache, dass neben der tetanisirenden Wirkung dem Strychnin, Brucin und Akazgin, wie oben bemerkt, die lähmende Wirkung des Curarin zukommt, massgebend. Nachdem neuerdings Harnack in dem Ditain der als Mittel gegen Wechselfieber geschätzten Alyxiarinde ein Curare ähnlich wirkendes Gift erkannt hat, dürfte unter Berücksichtigung der Verwendung des Curare als Fiebermittel in seinem Vaterlande einige Wahrscheinlichkeit vorhanden sein, Substanzen dieser Art in Strychnos pseudoquina und Anassera febrifuga aufzufinden.

^{*)} Ich verweise bezüglich der Benutzung einzelner Theile der genantten Strychnosspecies auf Rosenthal's Synopsis plantarum diaphoricarum p. 361—364. Dass die Früchte einzelner Strychneen, z. B. von Strychnos spinosa auf Madagascar oder die der ostindischen Strychnos potatorum essbar sind und durch die Abwesenheit eines bitteren Geschmacks das Freisein von Strychnin oder Brucin beweisen, verträgt sich recht gut damit, dass in andern Theilen derselben giftige Alkaloide vorhanden sind.

^{**)} Pflanzenstoffe, p. 193.

nungen bei Säugethieren erinnern allerdings in keiner Weise an Pikrotoxinismus. Bezüglich des Narcotins stehen sich die Angaben verschiedener Experimentatoren ziemlich schroff gegenüber. *) Die Einen, wie Charvet und Kauzmann stellen die Convulsionen - welche nach den Kauzmann'schen Versuchen ganz bestimmt keine terminalen Krämpfe sind in den Vordergrund, während Andere, namentlich Albers' das Alkaloid zu den narkotischen Stoffen stellen: zwischen beiden steht gewissermaassen vermittelnd Baxt, der dem Präparat eine excitirende und sedirende Wirkung beimisst. Ich bin der festen Ueberzeugung, dass diese Widersprüche sich einfach dadurch lösen, dass keiner der Experimentatoren völlig chemisch reines Narcotin zu seinen Versuchen benutzt hat. Das verschiedene Verhalten des Narkotin des Handels gegen chemische Reagentien, auf welches 1862 A. Husemann aufmerksam machte, macht es wahrscheinlich, dass der Handelswaare mehr und mehr von jenen neuen Opiumbasen beigemengt ist, mit denen namentlich O. Hesse die Phytochemie bereicherte. Nehmen wir z. B. an, dass das Narcotin des Handels kleine Mengen des eben als Tetanicum erwähnten Laudanins oder der gleich zu besprechenden, wahrscheinlich zur Gruppe des Pikrotoxins gehörenden beiden Hesse'schen Basen Laudanosin und Hydrocotarnin beigemengt enthalte, so würde es recht wohl möglich sein, dass diese ihre krampferregende Wirkung eher äusserten als das Narcotin die ihm etwa eigenthümliche narkotische Action. Es ist eine bekannte Thatsache, dass sehr hohe Dosen des käuflichen Narcotin dazu gehören, um kleine Säugethiere zu tödten und es ist klar, dass um so leichter die beigemengten Krampfgifte ihre Effecte in das Krankheitsbild einzeichnen können. Jedenfalls gehört das Narcotin bis jetzt zu denjenigen Opiumalkaloiden, deren Gruppirung unter den Giften bis auf den heutigen Tag nicht möglich ist.

Dass das Opium neben den erwähnten tetanisirenden Alkaloiden auch solche enthält, welche höchst wahrscheinlich

^{*)} Vgl. das Genauere über diese Untersuchungen in Pflanzenstoffe nag. 151.

den Hirnkrampfgiften zugezählt werden müssen, wurde bereits oben erwähnt. Wir verdanken ihre Kenntniss hauptsächlich den Untersuchungen von Falck sen. und Falck jun. Es sind Codeïn, Hydrocotarnin und Laudanosin, welche man nach den bezüglichen Thierversuchen der Gruppe des Pikrotoxin einzureihen sich berechtigt hält. Beim Codeïn sind, wie ich durch einen eigenen Versuch weiss, die Krämpfe unabhängig vom Rückenmark und dauern nach Durchschneidung des letzteren nur in den noch mit dem Gehirn zusammenhängenden Partien fort. Für Hydrocotarnin und Laudanosin liegt ausser der Aehnlichkeit der Krämpfe kein stricter Beweis für ihre Zugehörigkeit zu den Hirnkrampfgiften vor.

In der neuesten Zeit (1876) ist von einem amerikanischen Forscher ein anderes Alkaloid aus der Familie der Papaveraceen, das in Chelidonium majus und in Sanguinaria Canadensis vorkommende Sanguinarin als ein Gift bezeichnet, welches gleichzeitig zu den krampferregenden und paralysirenden gehört. Krämpfe und Paralyse werden von Smith als spinale bezeichnet, doch bleibt es zweiselhaft, in welcher Weise bei ersteren die peripheren Gebilde betheiligt sind. Convulsivische Steifigkeit der Gliedmassen sind übrigens in Amerika in einzelnen Fällen von Vergiftung mit Radix Sanguinariae bei Menschen beobachtet worden (vgl. Pflanzenstoffe p. 201). Aus der Canadischen Blutwurzel ist übrigens auch eine dem Porphyroxin ähnliche Base isolirt worden, welche man als Sanguinaria - Porphyroxin bezeichnet hat. In wie weit die Gleichheit der äusseren und chemischen Eigenschaften auch mit einer Gleichartigkeit der physiologischen Wirkung einhergeht, wurde bis jetzt nicht ermittelt. Dass möglicherweise unter den in Glancium luteum und Eschscholtzia Californica aufgefundenen Pflanzenbasen auch eine oder die andere Convulsionen erregt, lässt sich nicht bestreiten.

Die bisher besprochenen Krampfgifte aus der Familie der Loganiaceae und Papaveraceae sind sämmtlich basischer Natur und schliessen sich in dieser Beziehung am engsten an die beiden oben erwähnten neuen Krampfstoffe, deren Entdeckung wir Ringer und Murrell verdanken, deren Stellung jedoch vorläufig noch dubiös erscheint. Die betreffenden Pflanzen gehören zur Familie der Apocyneae und Euphorbiaceae. Wir lassen ihrer Betrachtung diejenige der übrigen basischen Krampfgifte aus andern Familien folgen.

Apocyneae.

Ausser dem in Gelsemium sempervirens enthaltenen Krampfgifte, mag dasselbe das Alkaloid Gelsemin selbst sein oder eine diesem Stoffe beigemengte andere Base, ist kein zweites aus dieser Familie bekannt und giebt dasjenige, welches wir über die giftige Wirkung verschiedener Species aus der betreffenden Familie wissen, keinen bestimmten Anhaltspunkt für das Vorkommen eines echten Krampfgiftes in derselben.

Euphorbiaceae.

Das Vorkommen eines tetanisirenden oder nach Art der Hirnkrampfgifte wirkenden Giftes in Buxus sempervirens hat etwas Ueberraschendes, da wir gewohnt sind, den Buxbaum als Gift und Medicament von ganz anderem Gesichtspunkte aus zu betrachten. Da die Versuche von Ringer und Murrell nur mit Buxusextracten angestellt sind, lässt sich über das Verhältniss des krampferregenden Princips zu dem längst bekannten Alkaloide Buxin mit Sicherheit nichts sagen. Man pflegt bekanntlich neuerdings nach dem Vorgange von Flückiger das Buxin mit dem Bebeerin und Pelosin, der Alkaloiden der Bebeerurinde und der Radix Pareirae bravae zu identificiren, und die Identität der beiden erstgenannten erhält eine Stütze durch den Umstand, dass beide, das Bebeerin vorzugsweise in England, das Buxin neuerdings in Italien, mit Erfolg gegen Intermittens in Anwendung gezogen sind. Nach den von Binz und Conzen angestellten pharmakologischen Versuchen mit Bebeerin wirkt dasselbe im Wesentlichen analog dem Chinin, welches bekanntlich, wie das namentlich die neueren Versuche von Köhler darthuen, direct die Reflexthätigeit des Rückenmarks herabsetzt. Es ist daher nicht wohl nzunehmen, dass die krampferregende Wirkung des Buxus. extracts dem Buxin zukommt, das, wenn es wirklich identisch mit Bebeerin wäre, allerdings wohl die nach Ringer und Murrell's Versuchen den Krämpfen vorausgehende Herabsetzung der Reflexerregbarkeit bedingen könnte, nicht aber die Krämpfe selbst. Werden dagegen die Krämpfe selbst wirklich durch das Buxin hervorgerufen, so würde die Identität des Buxins und Bebeerins jedenfalls höchst problematisch.

In wie weit die Familie der Euphorbiaceen noch andere Repräsentanten der Krampfgifte einschliesst, verdient weitere Untersuchung. Zu der Gruppe der Buxineen gehört die am Cap als Giftpflanze bekannte Hyaenanche globosa, deren Früchte zur Vergiftung von Hyänen und andern Raubthieren benutzt werden, indem man Stücke Hammelfleisch damit bestreut. Nach den Untersuchungen des verstorbenen Pharmacognosten J. B. Henkel*) enthalten dieselben einen eigenthümlichen Stoff, welcher nach Art des Strychnins und der in die Gruppe der Tetanica gehörenden Gifte wirkt, sich aber von denselben dadurch unterscheidet, dass er die Reflexthätigkeit nicht steigert. Es würde dies im Wesentlichen mit dem von Ringer und Murrell gegebenen Vergiftungsbilde des Buxus übereinstimmen und es wahrscheinlich machen, dass auch dieses Gift der Gruppe des Pikrotoxins angehört. Aus der Ordnung der Phyllantheae dürften die in tropischen Ländern zum Betäuben von Fischen benutzten Species von Phyllanthus, Ph. piscatoria H. B. K. (Südamerika) und Ph. virosus Roxb. (Ostindien) besondere Berücksichtigung verdienen, da bekanntlich gerade das Pikrotoxin resp. die Kokkelskörner in derselben Richtung benutzt werden. In ähnlicher Weise dient freilich auch das Holz von Croton Tiglium, dem, wie den meisten Theilen von Euphorbiaceen, vorzugsweise scharfe Wirkung auf den Tractus zukommt.

Solaneae.

Ich habe oben der Angabe von Fraser gedacht, wonach Atropin bei Fröschen nach voraufgehendem länger dauerndem

^{*)} Beiträge zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile der Früchte von Hyaenanche globosa Lamb, Würzburg 1857.

Stadium paralyticum ein ebenfalls lange anhaltendes Stadium tetanischer Convulsionen erzeugt. Ausgesprochener und frühzeitiger kommen Krämpfe bei Fröschen nach einigen andern Stoffen aus dieser Familie vor. So, wie Buchheim nachwies, nach Benzoyltropin und nach dem in Hyoscyamus niger neben dem Hyoscyamin enthaltenen amorphen Alkaloide, welches Buchheim Sikeranin (nach der persischen Benennung des Bilsenkrauts) getauft hat und das vermuthlich nicht erst bei der Bereitung des Hyoscyamins als Nebenproduct Genaueres über die Natur der Krämpfe liegt entsteht.*) nicht vor, ebenso sind die Verhältnisse des Sikeranins zum Hyoscyamin, welches in reinem Zustande nach den übereinstimmenden Versuchen von Hellmann und von Buchheim keine Convulsionen erzeugt, nicht genauer studirt. hier hervorheben, dass nach meinen Erfahrungen auch Bilsenkrautextracte für gewöhnlich bei Fröschen keine Krämpfe hervorbringen, dass ich aber bei Experimenten mit einem sehr alten Bilsenkrautextracte exquisite, rasch auftretende und lang dauernde Convulsionen wahrgenommen habe. Es dürfte durch weitere Versuche leicht zu constatiren sein, ob es sich um ein ausnahmsweises Vorkommen grosser Mengen Sikeranin in dem betreffenden Extract resp. der Pflanze, aus welcher es dargestellt wurde, handelt oder ob vielleicht überhaupt durch jahrelange Aufbewahrung von Extractum Hyoscyami in letzterem das krystallisirte Hyoscyamin, welches im frischen Extracte durch seine paralysirende Action die krampferregende Wirkung des Sikeranins verdeckt, eine Umwandlung in amorphes Alkaloid erfährt.

Leguminosae.

Die Verhältnisse des Calabarins, mit welchem die basischen Krampfgifte abschliessen, sind bereits oben so genau besprochen worden, dass es hier genügen kann, den betreffenden Stoff nur noch einmal zu erwähnen. Ich finde in der

^{*)} Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie V. H. VI, ag. 463.

toxikologischen Literatur keinen Anhaltspunkt für die Annahme, dass eigentliche Krampfgifte in der Familie der Leguminosen vorkommen, welche ja ausser der Calabarbohne noch eine nicht unbedeutende Anzahl exotischer giftiger Repräsentanten einschliesst. (Vgl. darüber mein Handbuch der Toxikologie, pag. 627).

Wenden wir uns nun zu den nichtbasischen krampferregenden Stoffen, so haben wir zunächst die Familie der Menispermaceae mit dem hauptsächlichsten Repräsentanten der Hirnkrampfgifte, dem Pikrotoxin, zu betrachten, um daran einige Familien zu schliessen, innerhalb deren eine grössere Anzahl von Krampfgiften theils schon nachgewiesen, theils mit ziemlicher Sicherheit zu vermuthen ist. Letzteres gilt übrigens auch von den

Menispermaceae.

Dieser Familie gehört nämlich nicht allein Anamirta cocculus, die Mutterpflanze der Kokkelskörner, an, sondern auch das Genus Cocculus, von welchem besonders die südamerikanischen Arten giftige Eigenschaften zu besitzen scheinen. Wenn man im Allgemeinen den Pfeilgiften der südamerikanischen Indianer eine lähmende Wirkung auf die peripherischen Nervenendigungen zuschreiben muss, so ist doch wohl kaum zu bezweifeln, dass wenigstens früher auch krampferregende Pfeilgifte in Südamerika in Gebrauch waren. Das sogenannte Tikunas, das in Europa am längsten bekannte südamerikanische Pfeilgift, mit welchem die ältesten Experimentatoren ihre Versuche anstellten, war allem Anscheine nach ein solches, von Curare, durch welches es jetzt mehr und mehr verdrängt worden ist, differentes, convulsionenerzeugendes Pfeilgift, dessen Hauptbestandtheil die jungen Sprossen einer oder mehrerer Species von Cocculus bildete. Meist wird Cocculus Amazonum als solche bezeichnet. Herberger stellte aus der Rinde der zur Bereitung des Tekunas verwandten Schlingpflanze, welche Martius aus Südamerika mitgebracht hatte, ein Extract dar, welches heftige Convulsionen hervorbrachte. Sehr zu wünschen wäre es, wenn es gelänge, der als Urari Sipo bezeichneten Liane wieder auf's Neue habhaft zu werden, um dieselbe auf etwaigen Pikrotoxingehalt, beziehungsweise auf die Qualität der dadurch hervorgerufenen Convulsionen zu untersuchen.

Laurineae.

Kann bei dem Pikrotoxin darüber kein Zweifel obwalten, dass die dadurch hervorgebrachten Krämpfe von der Erregung im Hirn belegener Centren ausgehen, so ist eine complicirtere Wirkung vielleicht anzunehmen bei dem schon lange Zeit als convulsionserregend bekannten Kampher, welcher mit der Carbolsäure die Eigenthümlichkeit theilt, dass er bei Kaltblütern keine Krämpfe hervorruft. Da bei der Carbolsäure nach den oben genannten Angaben die krampferregende Wirkung wenigstens zum Theil auf peripherer Erregung beruht, dürfen wir die Vermuthung aussprechen, dass auch beim Kampher etwas Aehnliches im Spiele ist. Es gilt dies wohl von der ganzen Gruppe der Krampfgifte, dessen Hauptrepräsentant der Kampfer bildet, d. i. von den verschiedenen ätherischen Oelen, welche in grösserer Dosis genommen Convulsionen erzeugen. Man hat sich in der neueren Zeit daran gewöhnt, gemäss den Untersuchungen von Binz u. A. die Wirkung der flüchtigen Oele als eine die Reflexerregbarkeit herabsetzende anzusehen. Ich hege keinen Zweifel daran, dass dies für einzelne aetherische Oele richtig ist, aber es giebt auch andere, bei denen die krampferregende Action sich bei Vergiftungen an Thieren und Menschen in den Vordergrund drängt. Viele dieser Oele sind noch keineswegs genügend erforscht, aber soviel lässt sich mit Bestimmtheit sagen. dass es sich nicht um terminale Convulsionen handelt. Auffallend ist, dass diese krampferregende Wirkung sich gerade bei einzelnen Pflanzenfamilien findet, während die Olea aetherea nderer Familien, so namentlich die Labiatenöle, keine Krämpfe ervorrufen.

Was die Laurineenöle anlangt, so sind wir über die /irkung derselben verhältnissmässig wenig aufgeklärt, insorn nur das Zimmtöl von C. G. Mitscherlich als tödtliches Gift für Kaninchen erkannt worden ist, ohne dass sich dabei in ausgeprägter Weise Convulsionen gezeigt hätten. Die übrigen flüchtigen Oele dieser Familie entbehren noch einer eingehenderen pharmakodynamischen Prüfung. Mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit können wir eine krampferregende Wirkung bei dem Kampheröl (vgl. Pflanzenstoffe p. 1152), voraussetzen, da dasselbe gewöhnlichen Kampher gelöst enthält.

Synanthereae.

Die hauptsächlichste Pflanzenfamilie, in welcher krampferregende aetherische Oele vorkommen, ist die Familie der Compositen, welche übrigens auch noch andere, nicht zu den Aetherolea gehörende Substanzen einschliesst. Linie gehört dahin bekanntlich das Santonin, welches wahrscheinlich seinen Sitz nicht allein in Artemisia Cina Berg, sondern noch in verschiedenen, durch wurmwidrige Eigenschaften ausgezeichneten Species der genannten Gattung sich findet. Die Stellung des Santonins zu den Hirnkrampfgiften ist eine unbestreitbare. Durchaus dem durch Hirnkrampfgifte hervorgerufenen Intoxicationsbilde entsprechen auch die Erscheinungen der Vergiftung durch eine mexikanische Giftpflanze aus der in Rede stehenden Familie, der unter dem Namen Itzcuimpatli aber Yerba de la Puebla oder Y. de los perros in ihrer Heimat bekannten Senecio canicida.*) Diese Pflanze würde sich an die santoninhaltigen Gewächse um so mehr anschliessen, als das giftige Princip derselben nach den Untersuchungen eines mexikanischen Chemikers eine Säure sein Auch in den Vergiftungen durch andere, nicht durch einen Gehalt an aetherischen Oelen ausgezeichneten, dagegen Milchsaft führenden Compositen kommen Convulsionen vor, doch sind sie wohl meistens als terminale zu betrachten, wie

^{*)} Vgl. über dieses interessante Gift, le poison populaire de Méxique, wie es ein französischer Autor nennt, meine Abhandlung im Neuen Jahrbuche für Pharmacie XXXIII p. 129. Jahrgang 1869.

Th. Husemann, Verbreit. d. Krampfgifte im Pflanzenreiche etc. 221 solche fast constant bei den mit Giftlattichextract vergifteten Warmblütern sich zeigen.

Was nun die aetherischen Oele der Synanthereen anlangt, so ist zu vermuthen, dass noch eine viel grössere Anzahl derselben bei näherer Untersuchung als convulsionserregend sich herausstellen wird, als bis jetzt durch Versuche oder auch durch Vergiftungen am Menschen constatirt worden ist. Wir wissen durch Thierversuche von E. Rose, dass das aetherische Oel, welches in den Flores Cinae neben der Santonsäure sich findet und wie letztere Helminthen zu tödten im Stande ist, bei Warmblütern Krämpfe erregt; dasselbe ist uns von dem Oele von Tanacetum vulgare durch Vergiftungsfälle am Menschen und von dem aetherischen Oele das Wermuths sowohl durch letztere als durch directe Experimente an Thieren bekannt. Diese drei Oele umschlingt so zu sagen ein gemeinsames therapeutisches Band, insofern alle drei exquisite wurmtödtende Eigenschaften besitzen und in dieser Richtung Benutzung finden. Sie haben aber auch eine nahe chemische Verwandtschaft, insofern in allen ein Stearopten sich findet, welches mit dem Laurineenkampher isomer ist, ohne übrigens in allen chemischen Eigenschaften damit übereinzustimmen. Es liegt sehr nahe zu vermuthen, dass die betreffenden Convulsionen eben durch dieses Stearopten hervorgerufen werden, nicht durch die Kohlenwasserstoffe, welche dasselbe in Lösung erhalten. der relativ grossen Vernachlässigung der Pharmakodynamik der aetherischen Oele kann es nicht befremden, dass bei Versuchen mit denselben auf die einzelnen Componenten fast gar keine Rücksicht genommen ist. Ich glaube, dass gerade das auffällige Verhalten der drei genannten Synanthereenöle dazu auffordert, das Studium der Aetherolea in dieser Beziehung zu vertiefen. Uebrigens ist ja die in Frage stehende familie ausserordentlich reich an Kamphern. Wir haben hier icht allein das Helenin oder den Alantkampher, dessen lementarzusammensetzung von der des gewöhnlichen Kampfers bweicht, so wie den bisher nur oberflächlich untersuchten uphthalmumkampher, sondern auch den überaus interessanten Pyrethrumkampher, welcher nicht allein die Formel C¹⁰ H¹⁶ O, sondern auch alle Eigenschaften des gemeinen Kamphers besitzt und sich von letzterem eigentlich nur dadurch unterscheidet, dass er die Ebene des polarisirten Lichts eben so stark nach links wie dieser nach rechts dreht*). Auf diese Kampherarten und auf die aetherischen Synanthereen-öle, welche ein Stearopten von der Formel C¹⁰ H¹⁶ O einschliessen, dürfte bei weiteren Versuchen über die convulsionserregenden Wirkungen aromatischer Synanthereen besonders zu achten sein. Die Beziehung derselben zum Laurineenkampher lassen es vermuthen, dass bei den durch die genannten Synanthereenöle hervorgerufenen Vergiftungen peripherische Gebilde afficirt sind, wofür auch einige andere, hier nicht zu erörternde Gründe sprechen.

Cupressineae.

Dass übrigens nicht allein flüchtige Oele, welche ein dem Kampher isomeres Stearopten enthalten, heftige Krämpfe hervorzurufen vermögen, lehrt ein Blick auf die Intoxicationen mit dem Oel von Juniperus Virginiana, dem sogenannten Cedernöl, welche wiederholt in Amerika nach dem Gebrauche dieses Oels als Abortivum oder Emmenagogum beobachtet Dieses Oel enthält aber einen Kampher von worden sind. der Formel C15 H26 O, neben dem Kohlenwasserstoffe Cedren, C15 H24. Die von den Beobachtern der fraglichen Vergiftung angeführten allgemeinen tonischen Convulsionen und Trismus könnten freilich möglicherweise terminale sein und einigermaassen möchte hierfür auch die gleichzeitig bestehende Dyspnoe sprechen. Sicherheit können in dieser Beziehung nur Thierversuche geben, welche zweckmässig auch auf andere Aetherolea dieser Familie, z. B. das Thujaöl ausgedehnt Bei den bisher in dieser Richtung ausgeführten werden. Experimenten mit Sadebaumöl und Wachholderöl (C. G. Mitscherlich) sind auffallende convulsivische Erscheinungen entschieden nicht hervorgetreten.

^{*)} Pflanzenstoffe. p. 946 und 947.

Es ist ein auffallendes Factum, dass die aetherischen Oele aus der Familie der Doldenblüthler im Gegensatz zu denen der Korbblüthler bei Thieren keine Convulsionen erregen, sondern vorwiegend paralytische Symptome erzeugen. Diese Thatsache frappirt, weil Hirnkrampfgifte anderer Art unter den Umbelliferen fast noch reichlicher vertreten sind als unter den Synanthereen. Selbst das aetherische Oel von Cicuta virosa, dem Hauptrepräsentanten der krampferregenden Doldengewächse, dessen Stellung unter den Giften Böhm zuerst (1876) präcisirte, ist nach älteren und neueren Untersuchungen von Simon und von van Ankum für die Wirkung des Wasserschierlings indifferent. Das wirksame Princip des letzteren ist das von Böhm als Cicutoxin bezeichnete Weichharz, von welchem wir annehmen dürfen, dass es aus dem aetherischen Oele hervorgehe. Ob nicht das letztere in sehr grossen Dosen dennoch giftige Eigenschaften besitze und ob es nicht gelingt aus demselben durch chemische Agentien einen nach Art des Cicutoxins wirkenden Stoff zu erzeugen, dürfte der Untersuchung werth sein.

Böhm hat schon hervorgehoben, dass höchst wahrscheinlich ein ähnlicher Stoff wie das Cicutoxin in der in Südeuropa und England so sehr gefürchteten Oenanthe crocata In der That haben ältere Untersuchungen von Cormeiran und Pihan Dufailley einerseits und Christison andererseits in einem dunkelrothen Harz das active Princip der Safranrebendolde und die Abwesenheit eines Alkaloids nachgewiesen. Ebenso findet sich nach den neueren Analysen von Porter in Sium latifolium ein dem Cicutoxin ausserordentlich ähnliches, in seinen Lösungsverhältnissen jedoch einigermaassen davon abweichendes Harz, welches bei Thieren Speichelfluss und Krämpfe erzeugt. Es ist mir im hohen Grade wahrscheinlich, dass die Gattungen, denen die drei genannten Umbelliferen angehören, noch mehrere Species einschliessen, welche durch dasselbe oder ein ähnliches Princip nach Art der Hirnkrampfgifte wirken. Man darf sich freilich gerade in der Familie der Umbelliferen nicht von der

botanischen Verwandtschaft zu irrigen Schlüssen über die pharmakodynamischen Eigenschaften der fraglichen Pflanzen hinreissen lassen. Nirgends findet man essbare, aromatische und giftige Species ein und derselben Gattung so zahlreich neben einander, wie in der Familie der Doldenblüthler. findet sich z. B. in der Gattung Sium neben der durch neuere in Amerika gemachten Erfahrungen als stark giftig erwiesenen. oben erwähnten Species Sium latifolium, die Zuckerrübe Sium Sisarum, und die aromatische Ninsidolde von China, Sium Ninsi; auch eine Species von Oenanthe, Oenanthe pimpinelloides, hat nach Rosenthal eine den Pastinaken ähnliche, essbare Wurzel. Andererseits giebt es aber wenigstens in den Gattungen Cicuta und Oenanthe Species, deren Giftigkeit durch Erfahrungen festgestellt ist. Dahin gehört die nordamerikanische Cicuta maculata L., der American Hemlock, deren Wurzel nach der Angabe von G. B. Wood*) in den Vereinigten Staaten wiederholt zur Vergiftung von Kindern geführt hat. In ihrem Aeussern hat Cicuta maculata auch einige Aehnlichkeit mit Conium maculatum und die Angabe von Rosenthal, dass die amerikanische Dolde in ihrem Vaterlande nach Art des Fleckschierlings medicinisch verwendet werde, welcher letztere in den Vereinigten Staaten ursprünglich nicht einheimisch war, mag daher wohl ihre Richtigkeit haben, obschon ja selbstverständlich die Wirkung beider nicht eine gleiche sein kann, wie auch schon B. G. Wood vor einer solchen Verwechslung warnt. Aus der Gattung Oenanthe würde Oenanthe fistulosa zu nennen sein, in welcher Greding ebenfalls ein giftiges Harz nachgewiesen haben will, ferner Oenanthe Lachinalii und peucedanifolia, sämmtlich in Deutschland vorkommend, O. apiifolia (Portugal) und O. incrassans (Griechenland), welche nach Rosenthal als gefährlich gelten. In einzelnen Gegenden Deutschlands betrachtet man auch die von Linné als Sium angustifolium bezeichnete, jetzt der Gattung Berula zugezählte Dolde als giftig. Von Interesse ist, dass alle diese

^{*)} Treatise on Therapeutics and Pharmacology, Vol. II p. 214.

Th. Husemann, Verbreit. d. Krampfgifte im Pflanzenreiche etc. 225 giftigen und verdächtigen Umbelliferen, welche nach Art des Wasserschierlings zu wirken scheinen, auch wie dieser am Wasser wachsen.

Coriarieae.

Die Reihe der bis jetzt bekannten Hirnkrampfgifte beschliesst das von Riban entdeckte active Princip der in Südeuropa und Nordafrika einheimischen Coriaria myrtifolia, das Coriamyrtin. Ich habe bereits früher*) dem Coriamyrtin nach den Erfahrungen über die Wirkung der Coriaria bei Thieren und Menschen seinen Platz an der Seite des Pikrotoxins angewiesen. In auffallender Weise gleichartig sind auch die Erscheinungen des neuseeländischen Giftes Tut oder Tutu, Coriaria sarmentosa, dessen Verhältniss ich früher in einer grösseren Arbeit**) ausführlich besprochen habe und welches nach den dadurch bedingten Erscheinungen, wenn nicht Coriamyrtin, so doch ein in seiner Wirkung demselben sehr nahe stehendes actives Princip enthält. Damit hat auch der fünfte Welttheil seinen Repräsentanten unter den Krampfgiften, die sich, wenn wir die geographische Verbreitung der in Rede stehenden Pflanzen ins Auge fassen, auf allen Theilen der Erde einheimisch finden, freilich keineswegs in gleichmässiger Vertheilung, sondern so, dass das tropische Asien, bekanntlich ein der Production von giftigen Pflanzen und Thieren überhaupt ausserordentlich günstiges Territorium, nicht nur die meisten, sondern auch die stärksten Krampfgifte liefert. Auffallend erscheint es daher, dass gerade Ostasien eine angeblich ungiftige Species von Coriaria, Coriaria Nepalensis, hervorbringt, während die übrigen Welttheile sämmtlich (Coriaria sarmentosa findet sich auch in Chile und Peru) giftige Species dieser Gattung erzeugen.

In monokotyledonischen Familien ist, vom Veratrin zesehen, mit Sicherheit kein eigentliches Krampfgift constaworden und die Betrachtung der Symptomatologie der rch Monokotyledonen bedingten Intoxicationen giebt keine

^{*)} Pflanzenstoffe p. 739.

^{**)} Neues Jahrbuch für Pharmacie XXX. p. 257.

rch. d. Pharm. XI. Bds. 3. Heft.

electric services

bestimmten Anhaltspunkte für die Annahme, dass ein eigentliches Hirn- oder Rückenmarkskrampfgift in dieser Abtheilung des Gewächsreiches vorkomme. Die wenigen Beobachtungen über giftige Wirkung von Lolium temulentum geben als Erscheinungen der Intoxication zwar Zittern, aber keine eigentlichen Convulsionen an und machen den Eindruck, als ob es sich mehr um ein Paralysans handle.

Ueber Wasserreinigung resp. ein neues höchst rationelles Mittel, jede Kesselsteinbildung zu verhüten.

Von E. Bohlig in Eisenach.

Das eigentliche Warum der Kesselsteinbildung ist, abgesehen von der geläufigen, allgemeinen Erklärung des Unlöslichwerdens der Erdbicarbonate durch CO²-Verlust u. s. w., bis jetzt immer noch eine viel ventilirte Frage!

Es ist beispielsweise eine bekannte Thatsache, dass manche Speisewässer fast ihre sämmtlichen Mineralstoffe nur als steinharte Massen in Dampfkesseln ablagern, während andere wenige blossen Schlamm bilden und die meisten übrigen zwischen inne liegen, d. h. Kesselstein- und Schlammbildung bewirken. Dass dieses Verhältniss nur ein scheinbar zufälliges ist, vielmehr eine ganz bestimmte Ursache haben muss, liegt auf der Hand. Ich vermuthete diese in dem schwankenden Magnesia-Gehalt der Wässer und stellte in Folge dessen zahlreiche Versuche nach dieser Richtung hin an.

Die vorliegenden Wasser- und Kesselsteinanalysen und deren Vergleichung boten sehr wenig Stützpunkte wegen der willkürlichen Vertheilung der Basen und Säuren und der oft fehlenden directen Kohlensäurebestimmung. Ich musste desshalb diverse, genau analysirte Wässer und deren Abscheidungen auf Qualität und Quantität einer sorgfältigen, vergleichenden Prüfung unterwerfen.

Die erste Thatsache, welche ich feststellte, ist zunächst folgende: Der Kesselstein oder Schlamm (gewöhnlichen Koch-

gefässen, also nicht über 100°C., sondern bei gewöhnlichem Luftdruck kochend, entnommen), zeigte sich stets frei von Magnesia, während im Dampfkessel bei demselben Wasser der ausgeschiedene Schlamm alle Magnesia als kohlensaure Magnesia bezw. Magnesiumoxyd enthielt. Obgleich die Thatsache, dass bei gewöhnlicher Temperatur gefällte kohlensaure Magnesia den Gips sehr leicht zersetzt, längst bekannt ist, so hat meines Wissens noch Niemand die natürliche Consequenz gezogen.

Es ist aber sofort klar, dass aus Wässern, welche doppelt kohlensaure Magnesia neben Gips enthalten, durch Kochen sämmtliche soeben gebildete einfach basisch-kohlensaure Magnesia in Bittersalz übergeführt wird, während aus dem Gips eine aequival. Menge Calcium als einfach kohlensaurer Kalk niederfällt. Ebenso selbstverständlich ist es nunmehr, dass Wässer, welche annähernd die Zusammensetzung von MgCO³ + CO² + CaSO⁴ haben, nicht nur magnesiafreien sondern auch gipsfreien Kesselstein nur abscheiden können, letzterer in diesem Falle nur aus kohlensaurem Kalk bestehen kann.

Interessant ist ferner der Umstand, dass mit den abgekochten Wässern oft, wenn auch unbewusst, genügend starke Dosen Bittersalz in den Magen gelangen und mit Sicherheit diejenige Wirksamkeit entfalten, wie sie bei vielen Biersorten ja bekannt ist.

Was geht nun aber in Dampfkesseln vor sich? Da sich dort aus dem Wasser in normaler Weise einfach kohlensaure Magnesia aus dem Speisewasser abscheidet, so wäre der obengegebene Prozess zur Erklärung der Bildung von Kesselstein, ob hart oder schlammig, nicht zu verwenden. Hoppe-Seyler erklärt bekanntlich die Bildung der Dolomite durch stattgehabte Einwirkung von Bittersalz, Meerwasser auf kohlensauren Kalk bei höheren Temperaturen, 120°—150°C.

Wäre diese Annahme richtig, so müssten auch in Dampfkesseln diese Hergänge stattfinden, was ich bis jetzt nicht beobachtet habe, wohl aber geht hier durch Einwirkung von Bittersalz auf kohlensauren Kalk — die Bildung von Gips und kohlensaurer Magnesia vor sich, also genau der umgekehrte Prozess, wie er bei 100°C. und darunter statt hat. Und zwar geht dieser Prozess mit staunenswerther Energie vor sich, so dass harter Kesselstein, aus Gemengen von kohlensaurem Kalk und Gips bestehend, in kurzer Zeit in Schlamm übergeführt ist.

Diese durch eine lange Reihe sorgfältigster Beobachtungen an Dampfkesseln erlangten Ergebnisse führten mich auf eine neue Wasserreinigungsmethode, wie sie einfacher und rationeller wohl nicht gedacht werden kann.

Das Mittel, dessen ich mich hierzu bediene, ist ein Magnesia-Präparat, dessen Zusammensetzung ich dem betreffenden Wasser genau anpasse, wesshalb die vorherige Einsendung einer Probe Speisewasser nöthig wird.

Mit Folgendem gebe ich noch die bedeutenden Vortheile meiner neuen Methode an, wie sich solche an der Hand der Theorie und Praxis ergeben haben.

1) Zur völligen Reinigung des Wassers ist nur ein einziges Mittel nöthig, dasselbe ist in Wasser fast unlöslich (1:50000). Durch diese hervorragenden Eigenschaften kann das Reinigungsmittel in sicherem Ueberschuss auf 8 Tage hin in den Reinigungsbottich gegeben werden.

(Alle zeitherigen Methoden brauchen zwei verschiedene Mittel zum Ausfällen von Gips und dann der kohlensauren Erden. Diese beiden Stoffe müssen jedem neuen Wasserquantum genau zugewogen werden, weil sie löslich im Wasser und desshalb leicht ein schädlicher Ueberschuss hinzugelangt.) Hierdurch fällt natürlich jede Controle einer nicht jedem Arbeiter anzuvertrauenden Arbeit und diese selbst ganz weg.

2) Das Absetzen im Reinigungsbottich geht so rasch und vollständig vor sich, dass jedes Filtriren wegfällt und in Folge dessen die apparatliche Einrichtung in hohem Grade einfach ist und überall anwendbar wird.

Das rasche Absetzen und Klären, was heiss kaum ¹/₄ Stunde, in der Kälte ¹/₂ Stunde Zeit beansprucht, findet seine Erklärung in dem günstigen Umstand, dass in dem Reinigungsbottich es der Hauptmenge nach ja immer dieselben Moleküle sind, welche auf und nieder gehen. Diesel-

ben müssen dichter und dichter werden und die geringe Menge frisch gefällten kohlensauren Kalk einhüllen und niederreissen.

3) Die Wirkung des gereinigten Wassers auf alten Kesselstein ist eine erstaunliche, indem dadurch eine Schlammbildung eingeleitet wird, welche fortgeht bis der letzte Rest harten Kesselsteins verschwunden und sämmtliche Eisentheile, Siederohre frei liegen. Bei Einführung meines Verfahrens braucht desshalb der alte Kesselstein vorher nicht durch Abhämmern entfernt zu werden.

Dass diese Einwirkung auf den oben näher dargelegten Doppelprozess beruht, bedarf kaum der Erwähnung.

4) Das neue Kesselsteinmittel hat an und für sich schon einen niedrigen Preis, wird aber durch das sehr geringe Molekulargewicht des Magnesiums um vieles mal billiger als alle existirenden, bis dato vorgeschlagenen, da beispielsweise 20 Thle. Magnesiapräparat gleichkommen 131 Thln. Chlorbarium, 40 Thln. festen Aetznatron, 50 — 70 Thl. Soda etc., so dass die Reinigung von 1 Cubikm. Wasser mittlerer Härte durchschnittlich kaum auf 2 Pf. kommt.

Notizen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins.

Von Otto Helm in Danzig.

Ueber die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins haben bisher Berzelius, Pelletier, Schrötter, Forchhammer, Elsner und Andere eingehende Forschungen angestellt und sind ihre Angaben in die chemischen Handbücher übergegangen. Ich erlaube mir, in Nachstehendem dieselben durch einige darauf bezügliche Bemerkungen und Intersuchungen zu ergänzen. Bevor ich jedoch dazu überehe, wird es nöthig sein, einige Worte über das Vorkommen des Bernsteins voranzuschicken.

Der Bernstein, ein fossiles Baumharz von Pinites teeinifer Göppert und andern verwandten Bäumen kommt in primärer Lagerstätte nur an einem Punkte der Erde vor und zwar im Samlande an der ostpreussischen Küste und dem daran grenzenden Seegrundboden. Die bernsteinführende Schicht liegt im Samlande theils unter dem Meeresspiegel theils über demselben, hat eine blaugrüne Farbe und besteht aus mehr oder minder grobkörnigem Sand, von dem jedes Körnchen noch mit einem gelblichen Ueberzuge versehen ist; dazwischen finden sich einzelne Glimmerblättchen und Körnchen von einem blaugrünen Minerale, Glauconit genannt. In dieser sogenannten "blauen Erde", welche einen ziemlich festen Zusammenhang hat, liegen zerstreut Bernsteinstücke in allen Grössen, auf 20 Kubikfuss der Erde durchschnittlich 1 Kilog.

Die Stücke sind mit einer starken Verwitterungsschicht rindenartig bezogen, im allgemeinen aber noch in der Form erhalten, wie der Bernsteinbaum sie einst erzeugte; es deutet dieser Umstand darauf hin, dass ein weiter Transport durch die hoch und stürmisch bewegten Fluthen des Meeres mit ihnen nicht stattgefunden haben kann; einige der Stücke sind zwar zerschlagen, die dadurch hervorgebrachten Ecken und Kanten jedoch wenig oder gar nicht abgeschliffen, die daran haftenden Holz- und Rindenstücken unversehrt, und die zarten darin eingeschlossenen Insecten und Pflanzentheile so wohl erhalten, als wären sie erst heute hineingekommen.

Nach Berend lag das Land, welches den urweltlichen Wald trug, der den Bernstein erzeugte, inmitten der jetzigen Ostsee unweit der preussischen Küste; die mittlere Tertiärzeit hat ihn noch gesehen; nach ihr fegten einbrechende Meeresfluthen das ganze Land hinweg und spülten es zum grössten Theile an die Küste des Samlandes, wo das darin enthaltene Baumharz denn heute noch inmitten des Mutterbodens, der es einst erzeugen half, in gewaltigen Mengen gefunden, gegraben und bergmännisch gewonnen wird.

Aller Bernstein, welcher an andern Orten gefunden wird, ist entweder aus dieser primären Lagerstätte ausgewaschen und durch Meereswogen nach nah belegenen Orten hingetrieben worden, oder er ist gar nicht erst in die primäre Lagerstätte gekommen, sondern sogleich durch die hoch- und weit-

gehenden Fluthen des Meeres fernhin in das Land getragen und dort von dem aufgewühlten Erdreiche verschüttet worden; hierzu gehört unter andern der in Schlesien, Böhmen, Mähren und Russland gefundene Bernstein; oder er stammt von einzelnen oder in kleinen Parthien an andern Orten der Erde gewachsenen harzführenden Bäumen ab, welche in derselben Weise, wie vorangeführt, zerstört und dessen abgeschiedene Harztheile sich im Innern der Erde erhalten haben; zu dieser Kategorie gehört der in andern, zum Theil aussereuropäischen Ländern vorkommende Bernstein, so der aus England, Frankreich, Spanien, Oberitalien, Sicilien, Nordafrika, Rumänien, Türkei, Syrien und Nordamerika.

Ich habe allerdings Grund, daran zu zweifeln, ob aller in diesen letztgenannten Ländern vorkommende vermeintliche Bernstein wirklich Bernstein ist, denn ich habe Gelegenheit gehabt, mir einigemale Bernstein, der aus andern Ländern stammte, zu verschaffen und ermittelt, dass in den meisten Fällen ein anderes Harz vorlag, so namentlich bei einem aus Nordamerika von sicherer Hand bezogenen und bei einem durch Herrn Professor Fraas in Stuttgart mir gütigst überlassenen, von ihm selbst in Syrien gesammelten. Beide sollten Bernstein sein, enthielten aber keine Bernsteinsäure, zeigten auch im übrigen ein anderes chemisches Verhalten, wie ich noch später genauer ausführen werde.*) Es wäre wichtig, auch die andern Bernsteine, welche in den von der preussischen Küste weitabbelegenen Ländern gefunden werden, einer chemischen Untersuchung zu unterziehen, um zu constatiren, ob und welche Unterschiede zwischen ihnen und dem Ostseebernstein existiren. So behauptete Prof. Capellini aus Bologne auf dem Congresse für Anthropologen in Stockholm 1874, dass der in der Etruskergräbern Oberitaliens gefundene Bernstein seiner Zeit im Lande selbst gefunden und bearbeitet wurde, während anderseits die Meinung aufrecht erhalten wurde, dass dieser Bernstein durch Handelsverbindungen von

^{*)} Wie mir mitgetheilt wurde, hat Herr Prof. Lebert in Vevey in dem letztgenannten Bernstein ebenfalls keine Bernsteinsäure gefunden.

der baltischen Küste bezogen wurde; die chemische Analyse beider würde hier richtige Aufschlüsse über die Beziehungen der Völker zu einander in dieser ältesten Zeit geben können. Ich habe mich vergeblich bemüht, von dort Bernstein zu bekommen, um vergleichende Untersuchungen zu machen; es würde mir im hohen Grade erwünscht sein, von hier und andern entfernten Orten Bernsteinproben zu erhalten.

Der aus der Stammpflanze des Bernsteins hervorfliessende Saft war gewiss ursprünglich vollständig flüssig, ölartig; denn nur so ist es zu erklären, dass die darin heute gefundenen Pflanzentheile und Thiere völlig davon umschlossen und intact geblieben sind; unter ihnen giebt es manche, die ausserordentlich zart und fein gebaut und dennoch vollständig wohl erhalten in dem Bernstein vorgefunden wurden. Wäre der Saft damals nicht flüssig gewesen, so hätten diese federleichten Thierchen gar nicht hineinkommen können. Nach seiner Erhärtung erlitt der Bernstein durch die Länge der Zeit noch eine vollständige Fossilation. Ob hierbei Einflüsse chemischer Natur mitwirkten, zu denen der Einfluss von schwefelsauren Dämpfen gerechnet werden muss, die der Erde entstiegen, wie solches mit einigem Rechte von mehreren Forschern angenommen wird, will ich dahin gestellt sein lassen. Vielleicht hat die Anwesenheit von den schönen glänzenden Schwefelkieskrystallen im Bernstein zu dieser Annahme Mitveranlassung gegeben. Thatsächlich findet man diese Schwefelkiesbildung recht häufig auch bei vielen andern Naturerzeugnissen der ältesten und Diluvialzeit. Exact und überall zutreffend hat sich dieselbe bis heute noch Niemand erklären können. Der genannte Schwefelkies ist die Verbindung von 2 Aeq. Schwefel mit 1 Aeq. Eisen; die einfache Verbindung, aus gleichen Aeg. zusammengesetzt, sieht man heute noch überall und häufig entstehen, während die Bildung von Doppel-Schwefeleisen heute nur sehr selten in der Natur beobachtet wird; zunächst nur da, wo die Gegenwart von Sauerstoff der Luft völlig ausgeschlossen ist, so im Untergrunde und in der Nähe von Mineralquellen als feiner Ueberzug über Quarz und andern Gesteinen; in einem Falle als

Ueberzug eines Feuersteinmessers, welches von Menschenhand angesertigt, also gewiss jüngeren Datums war (von Daubrée in Bourbonne les bains beobachtet) und in der Tiese des Erdbodens gesunden wurde; in einem andern Falle wurde Doppel-Schweseleisen innerhalb eines Stückchens Holz beobachtet, welches aus einem englischen Schiffskörper entnommen und abwechselnd seinen Ausenthalt in salzigem und süssem Wasser gehabt hatte.

Die Qualität des Bernsteins ist eine äusserst verschiedene, nicht allein des Aussehens, sondern auch der chemischen Bestandtheile nach; ebenso differirt das spec. Gewicht nicht unbedeutend. Berzelius giebt an, dass es zwischen 1,065 und 1,070 liege; diese Angabe ist jedoch nicht überall zutreffend. Ich habe eine grosse Anzahl von Bernsteinstücken auf ihr spec. Gewicht untersucht und gefunden, dass dasselbe sich in dem weiten Zwischenraume von 1,05 bis 1,095 bewegt. Die weisse Modification des Bernsteins, gewöhnlich "Knochen" genannt, ist oft noch leichter; ich besitze von derselben ein Paar Stückehen, deren spec. Gewicht noch unter 1 liegt, sie schwimmen auf Wasser wie Meerschaum. Von Bernstein aus andern Ländern untersuchte ich ein Paar Stückehen sicilianischen, das spec. Gewicht betrug 1,056—1,066.

Die Farbe des Bernsteins ist ebenfalls eine ausserordentlich verschiedene, es ist nicht blos die gewöhnliche goldgelbe,
durchsichtige oder mehr oder minder getrübte, welche wir
gewohnt sind, bei den im Handel vorkommenden Bernsteinarbeiten zu beobachten, sondern sie durchläuft alle Farbentöne
vom hellsten Weingelb bis zum dunkelsten Weinroth, ebenso
sind alle Stufen der Durchsichtigkeit und Undurchsichtigkeit
vertreten, es giebt ferner rein kreideweisse Stücke, hellbräunliche bis dunkelbraunschwarze, dazwischen liegen gemischte
Farbentöne aller Art, graugelb, bräunlichroth u. a.

Ich besitze ein Farbensortiment von etwa 100 Nummern; r selten kommt der dunkelrothe oder grünlich schimmernde nstein hier vor; häufiger sollen diese beiden Farben in ilien vertreten sein, der dort gefundene Bernstein ist oft lig grünlich oder violett bläulich, oft schillert er in allen

Farben, er ist polychroïd. Bei hiesigem Bernstein beobachtet man eine blaue Färbung auf undurchsichtigem weissen Grunde manchmal, sie ist wohl durch einen Gehalt von phosphorsaurem Eisenoxyduloxyd, sogen. Vivianit, bedingt, welches Mineral sich im Diluvium häufig da bildet, wo die beiden bedingenden Substanzen unter gehemmten Luftzutritt auf einander einwirken. Dann giebt es noch unter dem nicht zur Verarbeitung zu Schmuckgegenständen kommenden Bernstein Stücke, welche die bunteste Farbe tragen; da sind vor allen die mit Schwefelkies durchmengten, welche wie Erz aussehen, melirte von der Farbe des Porphyrs, Achats, Granits; sehr schön und auch für Schmuckgegenstände beliebt sind die gelb und weiss mehr oder minder undurchsichtig geflammten oder gestreiften Stücke. Ich habe ein Sortiment dieser bunten Stücke zusammengestellt, welches beim ersten Anblicke wie eine Sammlung von Gesteinen aller Art aussieht. —

Die eigenthümliche Farbe des reinen Bernsteins mag wohl eine klare wasserhelle sein und all die genannten Nuancirungen mögen erst durch Beimischung von Extractivstoffen, die gleichzeitig mit dem Bernsteine vermischt aus dem Baume flossen, bedingt sein; ähnliches beobachtet man ja noch heute bei den aus Bäumen hervortretenden Harzen u. a. Säften, z. B. beim Gummi des Kirschbaumes; auch mag ein mehr oder minder grosser Eisengehalt, der sich mit diesen extractiven Stoffen verband, das seinige zur Färbung beigetragen haben. Die bunten und melirten Stücke sind meistentheils durch von aussen stattgehabte Verunreinigungen mit Stoffen pflanzlichen oder mineralischen Ursprungs entstanden. Die milchweisse Farbe einiger Bernsteinsorten ist gleichfalls bei seiner Entstehung vorhanden gewesen. Berend vertritt die Ansicht, dass solche durch einen darin fein vertheilten Gehalt an Wasser bedingt sei, denn man beobachtet oft klare Stücke, in welchen weisse Wolken mehr oder minder scharf begrenzt gleichsam schwimmen; es scheine fast, sagt Berend, als ob aller ursprünglich aus dem Baume gequollener Saft zuerst milchig war von beigemengten wässrigen

Theilen, dass er sich allmählig klärte; fand diese Klärung nicht vollständig statt, so blieben wolkige Stellen oder weisse Schichten bestehen. Thatsächlich scheint die milchige Trübung im Bernstein noch heute auf eingeschlossenen Wassertheilen zu beruhen, denn ein derartiger Bernstein wird klarer, wenn er mit kochendem Oel behandelt wird, wobei geringe Wasserdämpfe entweichen.

Der knochenfarbige Bernstein wird nicht durch Kochen in Oel klar, es giebt eine leichte unansehnlich aussehende Qualität dieses Bernsteins, von welchem man fast annehmen möchte, dass sie das Product eines ganz andern Baumes, als das gewöhnliche ist, denn nicht allein im spec. Gewicht ist dieser Bernstein stets leichter, als der gewöhnliche, sondern auch in seinen chemischen Bestandtheilen zeigt er eine abweichende Zusammensetzung, u. a. ist er stets reicher an Bernsteinsäure, welche oft im freien Zustande darin existirt, so dass schon die Zunge den sauren Geschmack darin herausfinden kann; und doch findet man auch von diesem Bernstein Stücke, welche unmittelbar mit klarem gelben Bernstein verbunden sind, daher das Product aus zwei verschiedenen Bäumen nicht vorliegen kann.

Es dürfte hier noch zu berücksichtigen sein, dass gewiss die Jahreszeit, in welcher der Bernstein aus dem Baume quoll, einen Einfluss auf die Farbe, namentlich die mehr oder minder grosse Klarheit ausgeübt haben muss. Wenn der Bernstein ursprünglich stets mit Wasser getrübt aus den Bäumen floss und sich erst mit der Zeit klärte, so ist wohl mit einiger Gewissheit anzunehmen, dass diese Klärung in heisser Jahreszeit sehr bald vor sich gehen konnte, weil einmal das Harz dann flüssiger war, anderseits auch die Wasserverdunstung leichter stattfinden konnte, während das bei bälterer Jahreszeit heraustretende Harz träge floss und schon r der völligen Klärung erhärtete. So ist auch das Neben-

r der völligen Klärung erhärtete. So ist auch das Nebenandervorkommen von klarem hellen Bernstein neben milchissem ohne jeden Uebergang der Farbe leicht zu erklären.

Wird hellfarbiger Bernstein Jahre lang der Luft und a Lichte ausgesetzt, so dunkelt er auf der Oberfläche 236

mehr und mehr nach, er wird zuerst dunkelgoldgelb, endlich dunkelroth und diese rothe Schicht ist gleichzeitig mit unzähligen feinen Rissen durchzogen; sie ist in Folge dessen auch leichter zerstörbar geworden, mit einem Messer lässt sie sich leicht abschaben, und sieht man darunter die ursprüngliche hellgelbe Farbe des Bernsteins unverändert.

Aehnliche Veränderungen wie diese hat der Bernstein nun während der Jahrtausende erlitten, welche er nach seiner Entstehung durchgemacht hat. Zwar ist diese Einwirkung in diesem Zeitraume keine so rapide gewesen, denn der Bernstein ist doch im Innern der Erde oder des Meeres mehr oder minder vom Zutritte der Luft und des Lichtes geschützt gewesen; dennoch ist diese Verwitterung namentlich bei dem aus der Erde gegrabenen, dem sogenannten Grabsteine, eine oft sehr bedeutende, während der aus dem Meeresgrunde genommene, der sogenannte Seestein, nicht allein durch das umgebende Wasser besser geschützt war, sondern auch die verwitterten Theile seiner Oberfläche durch Reibung mit dem Sande und dem spülenden Salzwasser leichter wieder verlor. Desshalb besitzt der Seebernstein nur eine dünne fast durchsichtige Haut, während der Grabbernstein eine starke braune schmutziggelbe bis grauschwarze Kruste zeigt. Man hat es versucht, diese Kruste auf mechanischem und chemischem Wege von den Steinen zu lösen, um so eine besser verkäufliche Waare zu erlangen. Unter dem Seebernstein giebt es Stücke, welche förmlich ganz überzogen sind mit einer feinen gänsehautartigen Kruste, auch giebt es solche, welche mit unzähligen feinen netzförmigen Strichelchen bedeckt sind; beides sind Verwitterungsprocesse. Der Grabstein ist durch denselben Process oft mit bienenzellenartig gestalteten Rissen bedeckt; ja es giebt Stücke, welche diese Veränderung in ihrem ganzen Innern erlitten haben. Wie viel tausende vo Jahren dazu gehört haben, diese Verwitterungskruste hervo zubringen, können wir daraus ermessen, dass bearbeitete Bern steinstücke, die in alten Heidengräbern gefunden werden, z. Perlen, eine Kruste zeigen, welche kaum 1 Centim. tief ei

gedrungen ist, während der Grabstein oft Decimeter tief angegriffen erscheint.

Ueber das Verhalten des Bernsteins gegen Lösungsmittel habe ich eingehende Versuche gemacht, welche die Angabe Heyers, dass Alkohol und Aether nur etwa 10 bis 12 Proc. lösliche Theile aus dem Bernsteine aufnehmen, nicht bestätigen. Das Auflösungsvermögen ist ein grösseres.

Von gewöhnlichem klaren hellgelben bis goldgelbem Bernstein lösten sich:

> In Aether 18 bis 23 Proc., in Alkohol 20 bis 25 Proc., in Terpenthinöl 25 Proc. in Chloroform 20,6 Proc., in Benzin nur Spuren.

Der knochenfarbige Bernstein verhielt sich gegen Lösungsmittel etwas widerstandsfähiger, so lösten sich:

> in Aether 16 bis 20 Proc., in Alkohol 17 bis 22 Proc.

Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand von Bernstein gab an Aether noch 6,2 % ab, an Chloroform dann noch 0,015 %.

Wird der aetherische, resp. alkoholische Auszug des Bernsteins verdunstet, so bleibt ein sprödes leicht zerreibliches Harz übrig, welches den eigenthümlichen Bernsteingeruch in hohem Grade besitzt; das durch Alkoholauszug erhaltene Harz löst sich zum allergrössten Theile in Aether, das aetherische umgekehrt zum grossen Theile in Alkohol.

Ein nur in Aether lösliches Harz wird erhalten, wenn der klare aetherische Auszug verdampft und mit Alkohol wieder aufgenommen wird, es bleiben dann Harzflocken zurück, welche nun wieder in Aether löslich sind; oder man erhält es auch durch Ausziehen des mit Alkohol erschöpften Berninrückstandes in Aether; dieser aetherische Auszug muss ir nach dem Verdampfen noch mit Alkohol behandelt weri, weil er noch immer einen kleinen Rückhalt darin lösnen Harzes enthält.

Dieses nur in Aether lösliche Harz erweicht bei einer peratur von 142°C. und schmilzt bei 146°C., während

238

das in Alkohol lösliche Harz schon unter 100°C, erweicht und bei 105°C, schmilzt. Das aus dem Bernstein direct mittels Aether ausgezogene gemischte Harz erweicht ebenfalls bei einer Temperatur unter 100°C, schmilzt aber erst völlig, wie das reine in Aether lösliche, bei ca. 140°C.

Alle drei genannten Harze besitzen beim Reiben zwischen den Fingern einen durchdringenden Bernsteingeruch, die beiden letztgenannten kleben dabei an der Haut. Mit Wasser erwärmt stossen sie einen starken pfefferartigen Geruch aus, durch Kalilauge sind alle drei verseifbar.

Wird die alkoholische Lösung des Bernsteins concentrirt und dann mit Wasser vermischt, so scheidet sich das Harz in reinerer Beschaffenheit wieder aus; in der wässrigen Lösung bleibt ein kleiner Theil des riechenden Princips gelöst, ferner eine Spur freier Bernsteinsäure und nach dem Verdampfen sehr wenig Extractivstoff.

Dasjenige Lösungsmittel, welches vom Bernstein am meisten aufnimmt, ist unzweifelhaft Terpenthinöl. Dakin giebt an, dass er darin Bernstein vollständig gelöst habe, als er die Einwirkung bei hoher Temperatur und in einer zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen habe. Ich habe dieses Experiment ebenfalls gemacht und die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Bernsteins gesteigert, jedoch keine vollständige Auflösung erzielen können. Eine concentrirte Auflösung des in Alkohol löslichen Harzes aus dem Bernstein in Alkohol ist der beste Kitt für zerbrochene Bernsteingegenstände.

Ausser den vorbeschriebenen in Alkohol und Aether löslichen Harzen und dem daran haftenden flüchtigen Oele enthält der Bernstein nur noch ein in spirituöser Kalilösung lösliches Harz, eine kleine Menge Bernsteinsäure und ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Bitumen. Nach Schrötter und Forchhammer zeigt der durch Aether von allen löslichen Theilen befreite Bernstein die Zusammensetzung des Laurineenkamphers, C¹⁰ H¹⁶O. Die Bernsteinsäure ist in einem gebundenen Zustande in dem Bernstein enthalten und kann diese Verbindung bekanntlich durch vorsichtiges Erhitzen zersetz

und auf diese Weise aus dem Bernstein die Säure durch Sublimation erhalten werden. Je nach der Güte des Bernsteins werden 3 bis 5 Proc. Bernsteinsäure auf diese Weise erhalten.

Ich bediene mich zur quantitativen Abscheidung der Bernsteinsäure aus dem Bernsteine einer andern Methode, einer auf nassem Wege bewerkstelligten, weil durch die Methode der Sublimation leicht Theile verflüchtigt werden oder auf andere Weise der Bestimmung entgehen können.

Ich digerire eine abgewogene Menge sehr fein gestossenen Bernsteins in einer verschlossenen Flasche mit einer frisch bereiteten Lösung von Kali resp. Natronhydrat in Alkohol, filtrire dann das ungelöste ab, wasche dasselbe zuerst mit Alkohol, dann noch mit heissem Wasser, um die darin an Alkali gebundene Bernsteinsäure und Kohlensäure zu entfernen. Das hierbei zurückbleibende, gut ausgewaschene und getrocknete Bitumen beträgt dem Gewichte nach 44 bis 60 Proc. von dem in Arbeit genommenen Bernstein. Es ist schwierig, dasselbe völlig frei von Alkali zu erhalten, es stellt ein leicht zerreibliches weisses Pulver dar, welches schwer schmelzbar ist, dabei den eigenthümlichen Bernsteingeruch ausstösst.

Die davon abfiltrirte alkoholische Lösung wird verdunstet, der stark nach Bernsteinöl riechende Rückstand mit dem wässrigen Auszuge vermischt und mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erwärmt; es bleibt dann ein harzartiger, bittrer, gelblicher Körper zurück, welcher gut ausgewaschen immer noch etwas Alkali gebunden hält. Dem Gewichte nach beträgt dieses Harz 34 bis 46 Proc. von dem in Arbeit genommenen Bernstein. In Lösung bleibt alle im Bernstein enthaltene Bernsteinsäure, an Kali gebunden. Durch Abdampfen concentrirt wird daraus mittels einer klaren Lösung von Chlorbaryum in Spiritus und Ammoniak alle Bernsteinsäure als zweifach basisch bernsteinsaurer Baryt abgeschieden; die völlige Ausscheidung erfolgt erst nach längerem Stehen.

Dieser Niederschlag, mit Spiritus ausgewaschen und zetrocknet, wird entweder direct gewogen und aus dem

Gewichte der Bernsteinsäuregehalt berechnet, oder er wird in geeigneter Weise durch Schwefelsäure zersetzt und Bernsteinsäurehydrat erhalten. Letztere Methode ist genauer und liefert die Bernsteinsäure in reiner krystallinischer Beschaffenheit.

Ich habe 12 verschiedene Sorten preussischen Bernsteins nach dieser Methode auf ihren Gehalt an Bernsteinsäure untersucht und 3,2 bis 8,2 Proc., entsprechend 3,7 bis 9,4 Proc. Bernsteinsäurehydrat daraus erhalten. Die wenigste Bernsteinsäure geben die klaren reinen Sorten, 3,2 bis 4,5 %0, etwas mehr die rohen unansehnlich aussehenden, 4 bis 6,2 %0, dann folgte der weissaussehende sogenannte Bernsteinknochen, 5,5 bis 7,8 %0, endlich die durch Verwitterung entstandene Schicht aufgegrabenen Bernsteins mit 8,2 %0.

Um die verschiedenen Sorten des preussischen Bernsteins chemisch von einander zu unterscheiden und um einen Maassstab der Vergleichung mit Bernstein aus andern Lündern zu haben, genügt es aber nicht allein, den Bernsteinsäuregehalt kennen zu lernen, sondern es kommt auch der Gehalt an den verschiedenen darin enthaltenen Harzen mit ihren verschiedenen Schmelzpunkten dabei in Betracht.

Ich ermittele dieselben, wie schon bei der Beschreibung der Löslichkeitsverhältnisse des Bernsteins angedeutet in folgender Weise. Eine abgewogene Quantität Bernstein wird fein pulverisirt mit Alkohol digerirt, nach dem Erkalten durch ein Filter getrennt, Filter gut nachgewaschen und der Rückstand getrocknet. Filtrat in der Wärme abgedampft und längere Zeit getrocknet.

Der vom Alkoholauszug verbliebene Rückstand wird mit Aether ausgezogen und dabei ebenso verfahrenwie vorangegeben, der zur Trockne verdampfte ätherische Auszug mit warmem Alkohol behandelt und das gelöste zu dem vorerwähnten alkoholischen Auszuge gegossen; das zurückbleibende nur in Aether lösliche Harz aber längere Zeit bei gelinder Wärme getrocknet.

Der vom ätherischen Auszuge verbliebene Rückstand wird mit alkoholischer Kalilösung digerirt, das gelöste abfiltrirt,

das ungelöste mit Alkohol nachgewaschen, beide Lösungen vermischt und verdampft, dann mit Chlorwasserstoff zersetzt; das so erhaltene Harz, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, enthält immer noch einen kleinen Rückhalt von Alkali und besitzt einen Schmelzpunkt bei 175° C.

Auf diese Weise trenne ich den Bernstein

- in ein in Alkohol lösliches Harz, dessen Schmelzpunkt 105°C. ist, es beträgt bei preussischem Bernstein 17 bis 22°/0.
- 2) in ein Harz, welches in Alkohol unlöslich, dagegen löslich in Aether ist; Schmelzpunkt 145° C.; es beträgt 5 bis $6^{\circ}/_{\circ}$.
- in ein in Alkohol und Aether unlösliches, dagegen in alkoholischer Kalilösung lösliches Harz; Schmelzpunkt 175°C; es beträgt 7 bis 9%.
- 4) in ein in allen genannten Lösungsmitteln unlösliches Bitumen; es beträgt 44 bis 60%.
- in Bernsteinsäure, von welcher 3,2 bis 8,2 Proc. gefunden werden.

Die Elementaranalyse des Bernsteins ergab nach Schrötter ausser einem sehr kleinen Stickstoffgehalte:

> 78,60 Proc. Kohlenstoff 10,19 Proc. Wasserstoff 10,99 Proc. Sauerstoff

Draping fand in einem Bernsteine, den er bei Trahenières gesammelt hatte:

80,59 Proc. Kohlenstoff

7,31 Proc. Wasserstoff

6,73 Proc. Sauerstoff

3,27 Proc. Asche.

Ich habe eine so grosse Quantität Asche niemals im Bernstein gefunden, vermuthe auch, dass der von Draping untersuchte Bernstein ein anderes Product gewesen ist, als der hiesige, denn auch die organischen Bestandtheile differiren bedeutend.

Ich erhielt durch Vergleichen des Bernsteins nur 0,08 bis 0,12 Proc. Asche, bestehend aus Kalkerde, Kieselsäure, Eisenoxyd und Schwefelsäure. Der sogenannte Bernsteinknochen

enthielt auch nicht mehr Asche; auch die rothe, wie eisenoxydhaltig aussehende Verwitterungsschicht des Grabsteines enthielt nicht mehr Aschenbestandtheile.

Die Bernsteinsäure ist an keinen mineralischen Bestandtheil gebunden.

Baudrimonts Angabe, dass der Bernstein Schwefel in organischer Verbindung enthalte, habe ich nicht bestätigt gefunden, weder nach der von ihm angegebenen Methode der Auffindung mittels Bleipapier, noch nach der Bunsenschen Methode mittels Nitroprussidnatrium, oder der neuerdings von Vohl in Cöln angegebenen mittelst einer Lösung von Kalkhydrat und Bleioxyd in Glycerin. Selbstverständlich sind die im Bernstein allerdings selten vorkommenden Krystalle von Schwefelkies hier nicht in Berücksichtigung gezogen, ebenso wenig die darin enthaltenen Spuren von Schwefelsäure.

Von andern Harzen unterscheidet sich der Bernstein schon äusserlich durch grösseren Glanz und Politurfähigkeit, grössere Härte und durch seinen charakteristischen Bernsteingeruch, welchen er bei starkem Reiben oder nach dem Erhitzen ausstösst, ferner durch den grösseren Widerstand gegen Lösungsmittel.

Am ehesten kann der Bernstein noch mit andern fossilen Harzen, die keine Bernsteinsäure enthalten, verwechselt werden; weniger leicht mit dem Copal, welcher bedeutend weicher ist, so dass er vom Bernstein geritzt wird.

Auch ist der Schmelzpunkt des Copals viel niedriger, etwa bei 100° C., als der des Bernsteins, der einer Temperatur von nahezu 300° C. zum Schmelzen bedarf.

Hierbei bläht sich der Copal auf, schäumt und seine Flamme erlöscht schneller, als die des Bernsteins. Copal enthält keine Bernsteinsäure, in alkoholischer Kalilösung sind 35 Theile löslich.

Ob der in weiter abgelegenen Ländern vorkommende Bernstein stets dasselbe Product ist, als der an der Ostseeküste gefundene bezweifele ich, wie ich schon früher erwähnt. Ich habe die Erfahrung gemacht, dass der mir aus andern weitabgelegenen Ländern zugekommene Bernstein entweder ein fossiles Harz, welches sich von dem Ostseebernstein wesentlich unterschied, oder Copal war.

So enthielt ein in Rumänien gefundener, von dem ich einige kleine Stückchen aus sicherer Hand erhielt, nur geringe Mengen Bernsteinsäure, auch verhielt er sich gegen Lösungsmittel bedeutend weniger widerstandsfähig als der Ostseebernstein. Eingehende quantitative Untersuchungen konnte ich mit diesem Bernstein nicht machen, weil das Material zu gering. Ein mir aus sicherer Bezugsquelle zugegangener vermeintlicher Bernstein aus Nordamerika enthielt keine Bernsteinsäure, war gegen Lösungsmittel ebenfalls weniger widerstandsfähig und zeigte beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten wie Copal.

Von syrischem Bernstein erhielt ich durch Herrn Professor Fraas in Stuttgart Stücke, die er selbst dort gesammelt hatte, sie waren in ihrem Zusammenhange sehr gelockert, wie ich schon früher erwähnte.

Ihr specifisches Gewicht war 1,051 bis 1,067.

Ihr Aschengehalt betrug 0,088 %, die Asche bestand der Hauptsache nach aus Kalkerde, Eisenoxyd und Schwefelsäure. Auf Platinblech erhitzt, quollen sie stark auf und hauchten einen eigenthümlichen aromatischen Geruch aus, welcher weder mit dem des Ostseebernsteins noch dem des Copals Aehnlichkeit hatte. Stechende Dämpfe waren nicht wahrnehmbar, auch im Destillate war keine Bernsteinsäure enthalten. Mit alkokolischer Kalilösung, in der Weise wie vorher beschrieben, verblieb ein Rückstand von 80%, in der Kalilösung war keine Bernsteinsäure zu finden. Ausser diesem Mangel an Bernsteinsäure unterscheidet sich dieser vermeintliche Bernnoch wesentlich durch seine geringere standsfähigkeit gegen Lösungsmittel. Von Aether wurden in der Wärme 41 bis 48 % gelöst, von Alkohol 21 %. Das in Aether lösliche und ausgetrocknete Harz erweichte bei einer Temperatur von 150° C. und schmolz bei 156° C.

In dieser Beziehung verhielt sich der syrische Bernstein ähnlich wie ein an der Ostseeküste hie und da gefundener Bernstein, welchen die hiesigen Bernsteinarbeiter mit dem Namen "mürber Bernstein" bezeichnen. Derselbe ist hinsichtlich seines specifischen Gewichts und seines Aussehens kaum von dem gewöhnlichen Bernstein zu unterscheiden, doch ist er weniger hart, splittert beim Brechen und Schneiden leicht und ist aus diesem Grunde zur Bearbeitung weniger geeignet.

Die Stücke, welche ich besitze, haben alle eine mehr oder minder helle Bernsteinfarbe. Erwärmt trübt er sich allmählig, wird auf der Oberfläche weisslich und nimmt endlich ein vollständiges milchiges Aussehen an; bei einer Temperatur von 140° C. fängt er an, blasig aufzugehen und bald darauf schmilzt er und fliesst dann wie gewöhnlicher Bernstein, indem er Dämpfe ausstösst, die dem Geruche nach nicht von denen des ächten Bernsteins zu unterscheiden sind. Diese Dämpfe bringen jedoch kein stechendes Gefühl in der Schleimhaut der Nase und des Schlundes hervor, woraus zu schliessen, dass sie wenig oder keine Bernsteinsäure enthalten und in der That konnte bei der Destillation des fraglichen Bernsteins im Destillate diese Säure nicht gefunden werden. Das Destillat enthielt ein ätherisches Oel, welches dem Bernsteinöle im Aussehen und Geruch ähnlich; das zurückbleibende Colophonium sah jedoch nicht braunschwarz und undurchsichtig sondern dunkelgelb und klar aus.

Mit alkoholischer Kalilösung, wie vorher beschrieben behandelt, blieb ein Rückstand von 70 %. In der kalischen Lösung wurde zweimal keine Bernsteinsäure gefunden, ein drittes Mal 0,3 Proc., ein viertes Mal 0,4 Proc. In heissem Aether waren von einem Stücke 53 % löslich, ein andermal von einer Mischprobe 39,3 %; von den 60,7 % Rückstand des letzten Versuchs löste dann Alkohol noch 2,4 Theile auf.

In heissem Alkohol wurden einmal 24,4% aufgelöst; von den zurückbleibenden 75,6% des letzten Versuchs waren in Aether noch 22,3 Theile löslich. Dieses nur in Aether lösliche Harz stellte gut ausgetrocknet einen weissen krümlichen Körper vor, welcher bei einer Temperatur von 162° C. weich wurde, bei 170° C. unzersetzt zu einer durchsichtigen terpenthinähnlichen Masse zusammenschmolz. Das in Alkohol lösliche Harz dieses Bernsteins erweichte, wie das des gewöhn-

lichen Bernsteins, schon bei einer Temperatur von etwas weniger als 100° C. und schmolz bei 105° C. Der in Aether und Alkohol unlösliche Theil schmolz erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung.

Gegen Terpenthinöl verhielt sich der mürbe Bernstein noch leichter löslich, als der gewöhnliche Bernstein. Der Aschengehalt betrug 0,06 %, bestehend aus Eisenoxyd, Schwefelsäure, Kieselerde und Kalkerde. Hiernach unterscheidet sich dieses bernsteinähnliche Harz von dem gewöhnlichen Bernstein der Ostseeländer hauptsächlich:

- 1) durch seinen niedrigen Schmelzpunkt,
- 2) durch seine geringere Härte,
- 3) durch seine grössere Löslichkeit in Aether und andern Lösungsmitteln.
- 4) durch den höheren Schmelzpunkt des in Aether löslichen Harzes,
- 5) durch den Mangel, resp. bedeutenderen Mindergehalt an Bernsteinsäure.

Vom Copal und anderen Harzen unterscheidet es sich:

- 1) durch seinen höheren Schmelzpunkt,
- 2) durch seine grössere Härte,
- 3) durch seine geringere Löslichkeit in Aether und andern Lösungsmitteln.
 - 4) durch seinen Bernsteingeruch beim Erhitzen.

Ob dieser Bernstein ein in seiner Reife zurückgebliebener ist, wie leicht angenommen werden kann, d. h. ob er nicht die gehörige Länge der Zeit der Fossilation ausgesetzt war, ist nicht wahrscheinlich, weil er mit anderm Bernstein gemeinsam vorkommt und an ein und derselben Lagerstelle gefunden wird; selbst in seiner primären Lagerstätte, in der blauen Erde des Samlandes, kommt er mit anderm Bernstein gemeinsam vor. Es ist wohl eher anzunehmen, dass dieser Bernstein von einer andern Stammpflanze, als der gewöhnlich vorkommende, herrühre; Einschlüsse sind in meinen Stücken nicht enthalten.

Weitere Untersuchungen über diesen und andere unter dem Namen "Bernstein" vorkommende fossile Harze werde ich in der Folge veröffentlichen und spreche nochmals den Wunsch aus, dass mir von freundlicher Seite Material aus andern Orten für diesen Zweck zugehen möge.

Honig - Verfälschung.

Von H. Werner in Breslau.

In Schlesien herrscht noch die allgemeine Sitte am grünen Donnerstage und der Osterzeit Honigsemmeln zu essen, und an erstgenanntem Tage einen Honigmarkt abzuhalten.

Unter den vielen in vorzüglicher Güte feilgehaltenen Waaren fand sich eine Sorte, welche bei oberflächlicher Betrachtung nicht die helle goldbraune Farbe des hier gewonnenen, sondern die dunklere Farbe, wie sie an dem in der Lüneburger Haide stammenden bekannt ist, zeigte. Dadurch sowohl als durch den nicht ganz reinen Geschmack verdächtig geworden, wurde derselbe einer Untersuchung unterworfen.

Mit Wasser angerührt löste er sich sehr leicht, aber trübe, und zeigte nach wenig Minuten die Absicht zu sedimentiren. Nach dem Umschütteln einige Tropfen unter das Mikroskop gebracht, liessen diese zahlreiche aufgequollene Stärkemehlkörner von Weizenmehl erkennen. Der Mann hatte also in gewinnsüchtiger Absicht erst einen Weizenstärkekleister und dann diesen mit dem Honig zusammen aufgekocht, um dem Ganzen das homogene Aussehen zu geben. Aus dem entstandenen Bodensatz zu urtheilen, betrug die Stärkemehlmenge an 15 — 20 Proc.

Der Käufer machte hiervon Anzeige bei der Polizei, die an diesem Tage wahrscheinlich etwas mehr als gewöhnlich zu thun hatte, und erhielt die inhaltsschwere Antwort:

Weizenmehl ist ja nichts Schlimmes, davon stirbt Niemand; man muss sich aber vorsehen und sich nicht betrügen lassen!!

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

Beiträge zur Chemie der wichtigeren Gummiharze, Harze und Balsame.

> Von Mag. pharm. Ed. Hirschsohn. (Fortsetzung.)

Anhang.

Gurjunbalsam lag mir in einer 1871 von Gehe bezogenen Probe vor. Der Balsam ist ziemlich dickflüssig, braungelb, trübe und setzt beim Stehen einen starken Bodensatz ab. Dieser bestand, als ich ihn mikroskopisch untersuchte, aus lauter Krystallen. Die Lösung in Benzin zeigte keine Fluorescenz und wurde der Balsam beim Erhitzen auf 200°C. im zugeschmolzenen Rohr nicht fest, wohl aber etwas dickflüssiger.

Alkohol, Aether und Chloroform lösten den Balsam nur zum Theil.

Aether-Alkohol gab eine klare Lösung.

Der ätherische Auszug mit Alkohol, ebenfalls eine klare Mischung.

Bleiacetat und Eisenchlorid gaben mit der alkoholischen Lösung keine Reaction.

Ammoniakflüssigkeit fällte Harz in Flocken.

Bromlösung färbte den Chloroformauszug gelblich,

Salzsäure-Alkohol gab mit dem Balsam eine rothbraune Mischung.

Conc. engl. Schwefelsäure und Natroncarbonatlösung zeigten dasselbe Verhalten wie beim Copaivabalsam.

Petroleumäther löste mit Hinterlassung weisser Flocken (Krystalle).

Jodlösung wurde sofort entfärbt und braune Flocken abgeschieden.

Chloralreagens färbte sowohl den Balsam, wie den Verdunstungsrückstand der Petroleumätherlösung erst gelblich, welche Färbung allmählig in ein intensives Grün überging. Flückiger's Reagens gab mit dem in Schwefelkohlenstoff, (wobei er sich nur zum Theil löste) gelösten Balsam eine hellgelbe Färbung des Schwefelkohlenstoffes.

Wie das Verhalten des letzten Reagens zeigt, ist die vorliegende Probe nicht das von Flückiger als Gurjunbalsam beschriebene, da der ächte Balsam mit obigem Reagens eine violette Färbung des Schwefelkohlenstoffs giebt. Wahrscheinlich besitzt die vorliegende Probe eine andere Abstammung, da nach Flückiger*) mindestens 9 Dipterocarpusarten Balsam liefern. Von den besprochenen Proben des Copaivabalsams unterscheidet sich die vorliegende Probe schon durch ihren krystallinischen Bodensatz, wozu noch die unvollkommene Löslichkeit in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sowie auch das Verhalten des Bleiacetats und des Chloralreagens kommen.

Ich habe diese Versuche hier nur aufgenommen um zu zeigen, dass Proben des Gurjunbalsams vorkommen, welche die Flückiger'sche Reaction nicht geben.

- X. Resina Caranna. Ich hatte folgende Proben zur Disposition.
- 1) Caranna aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Länglich viereckiges Stück von eirca 3 Centimeter Dicke und 6 Cent. Länge von durchgängig missfarbig dunkelgrüner Farbe. Bruch glänzend, leicht zerreiblich. Pulver hellgraugrün.
- Caranna aus einer älteren Apotheke in St. Petersburg. Wie die vorige Probe.
- 3) Caranna ebenfalls aus St. Petersburg. Diese Probe war der vorigen No. 2 beigemengt. Unregelmässige Stücke von graugrüner Farbe, auf dem Bruche glänzend schwarz. Zwischen den Fingern allmählig erweichend und einen an Myrrha erinnernden Geruch entwickelnd. Ist vielleicht dasselbe Harz, welches Maisch von Herbruger aus Panama erhalten und das er in American Journal of Pharmacie 3. Ser. XVII.

^{*)} Archiv f. Pharmacie 1876, 3. Reihe. Band 8. p. 42.

pag. 230 (Siehe auch Jahresbericht f. Pharmac, etc. 1869. pag. 133) beschrieben.

- 4) Caranna aus der Martiny'schen Sammlung mit der Bezeichnung "älteste Sorte und rohes Harz." Beschrieben in der Encyclopädie Band II. pag. 640. Die beigemengten Holzstücke zeigen unter dem Mikroskop Gefässe mit grossen gehöften Tüpfeln, also Formen des Coniferenholzes.
- 5) Caranna ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung mit der Bezeichnung "geschmolzen." Länglich geformtes Stück. Siehe Encyclopädie Band II. pag. 640.
- 6) Caranna aus derselben Sammlung. Wie die No. 5 nur rundliche Stücke.
- 7) Caranna 1874 durch Dr. Méhu aus Paris erhalten. Unregelmässig geformte bestäubte Stückchen von missfarbig graugrüner, darunter Stückchen von hellerer Farbe. Bruch mattglänzend. Leicht zerreiblich. Pulver hellgrünlich und von an Flores Meliloti erinnerndem Geruch. Enthält zimmtfarbige Holzfäserchen.
- 8) Caranna aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die Probe No. 4, aber heller und durchscheinender.
- 9) Caranna ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 5.
 - 10) Caranna aus derselben Sammlung. Wie No. 4.
- 11) Ein mit der Bezeichnung, "Accyta americana" in der Martiny'schen Sammlung versehenes Harz. Unregelmässig geformte Stücke von grünlich schwarzer Farbe, auf dem Bruche pechartig glänzend. Zwischen den Fingern leicht zerreiblich und dabei ein Pulver von graugrüner Farbe gebend. Geruch wie bei der Caranna aus Paris (No. 7), an Flores Meliloti erinnernd, aber intensiver. Enthält ebenfalls wie dieses zimmtfarbige Holzfäserchen beigemengt.

Alkohol, Aether und Aether-Alkohol lösten von den ebengenannten Proben die Sorten No. 1 und 2 mit Hinterlassung eines grünen Rückstandes, die Proben No. 3—11 bis auf einen geringen braunen Rückstand. Unter dem Mikroskop erwiesen sich diese Rückstände als zum Theil aus Pflanzenresten, zum Theil aus Sand bestehend. Gefärbt

waren die Lösungen bei No. 1 und 2 grün, bei 7 und 11 grünlich gelb und endlich bei No. 3-6 und 8-10 gelbbraun.

Die ätherische Lösung gab mit Alkohol eine klare Mischung.

Essigsaures Bleioxyd in Lösung gab mit dem alkoholischen Auszuge von No. 1 und 2 eine Trübung (die bei No. 2 etwas stärker war), mit No. 3 — 6 und 8 — 10 einen Niederschlag, No. 7 und 11 blieben klar. Die erhaltenen Trübungen und Niederschläge verschwanden auch beim Erwärmen bis zum Kochen nicht.

Eisenchloridlösung färbte die alkoholischen Lösungen von No. 1—6 und 8—10 dunkler, No. 7 und 11 aber intensiv blau.

Ammoniak gab nur mit der alkoholischen Lösung von No. 7 und 11 eine klare Mischung; die Uebrigen wurden gefällt.

Chloroform verhielt sich wie Alkohol und Aether und wurde diese Lösung nach Zusatz der Bromlösung bei No. 1, 2, 4—6 und 8—10 in braun, bei No. 3 in rothviolett und bei No. 7 und 11 in gelb geändert.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit No. 1 und 2 grünlich gelb, mit den anderen Proben braun in verschiedenen Nüancirungen.

Concentrirte engl. Schwefelsäure löste das Harz mit gelbbrauner Farbe und gab diese Lösung nach Zusatz von Alkohol eine braune trübe Mischung. Wasser fällte aus der Lösung in Schwefelsäure Harz in missfarbig braunen Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur gelblich oder hellbraun, No. 7 und 11 wurden hierbei zum grossen Theil gelöst.

Essigsäure bewirkte beim Neutralisiren dieser Auszüge bei No. 7 und 11 Ausscheidung von Flocken, bei den anderen Proben nur geringe Trübung. Kochende Natroncarbonatlösung löste die Proben No. 7 und 11 fast vollkommen mit gelbgrüner Farbe, No. 1 und 2 färbte die Lösung grün,

No. 3 - 6 und 8-10 gelbbraun. Bei den Proben, wo keine vollkommene Lösung eintrat, schmolz das Harz hierbei. Beim Uebersättigen mit Essigsäure verhielten sich diese Auszüge wie die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen, nur wurden hier mehr Flocken ausgefällt oder es trat eine stärkere Trübung ein.

Die Prüfung auf Schwefel ergab die Gegenwart desselben bei No. 1-6 und 8-10; No. 7 und 11 waren frei davon.

Stickstoff, Umbelliferon und Zimmtsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Petroleumätherauszüge von No. 1 und 2 waren schön grün, die von No. 7 und 11 grünlich gelb und endlich die von No. 3-6 und 8-10 hellgelb gefärbt. Jodlösung veränderte ihre Farbe mit diesen in braun unter Abscheidung von Flocken. Die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Verdunstungsrückstände des Petroleumäthers verhielten sich zu Reagentien folgendermaassen: Chloralreagens wurde mit No. 1 und 2 hellblauviolett, mit No. 3 intensiv violett (wie bei der Myrrha) mit No. 4-6 und 8-10 missfarbig blauviolett und mit No. 7 und 11 gelb.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten den Rückstand von No. 1-6 und 8-10 gelbbraun, welche Färbung beim Fröhde'schen Reagens in Olivenbraun überging; No. 7 und 11 wurden intensiv gelb.

Die Menge der Rückstände betrug bei:

| No. | Bezeichnung der Sorte. | | | | | | | | | | | 120° C. |
|-----|------------------------|-----------------|------|---|--|---|--|---|--|--|-----|---------|
| 1 | Caranna | Samml. d. ph. 1 | Inst | | | | | | | | | 26,78 % |
| 2 3 | - | St. Petersburg | | + | | | | | | | | 42,39 - |
| 3 | - | St. Petersburg | | | | 1 | | * | | | | 47,02 - |
| 7 | | aus Paris | | | | | | | | | | 37.40 - |
| 9 | - | Martiny | | | | | | | | | | 31,60 - |
| 10 | - | Martiny | | | | | | | | | | 24.93 - |
| 11 | | Accyta american | | | | | | | | | .91 | 25.71 - |

Die vorliegenden Carannaproben lassen sich in schwefelaltige und schwefelfreie eintheilen. Die Ersteren, die schwefelhaltigen (No. 1-6, 8-10) geben mit Bleiacetat eine Trübung oder einen Niederschlag, der beim Kochen nicht verschwindet, mit Ammoniakflüssigkeit bilden sie eine trübe Mischung. Sie werden durch Eisenchlorid dunkler gefärbt, lösen sich nur zu geringer Menge in Natroncarbonatlösung und lassen sich wieder nach dem Verhalten zur Bromlösung in solche, welche dadurch braun (No. 1, 2, 4 - 6 und 8 - 10) und in solche, welche rothviolett (No. 3) gefärbt werden, zer-Die Ersteren werden in ihren Petroleumätherrückständen durch Chloralreagens blauviolett gefärbt, kurz zeigen alle Eigenschaften der Coniferenharze, von denen sie sich nur durch den Schwefelgehalt unterscheiden. Wahrscheinlich stammen diese Proben auch von Coniferen, welche Annahme noch durch das Vorkommen von Holzstückehen, die die Gewebeformen der Coniferen besitzen, unterstützt wird. Bei den Letzteren wird die durch Brom gefärbte Probe in ihrem Petroleumäther - Verdunstungsrückstand durch Chloralreagens intensiv violett, ähnlich der Myrrha*) gefärbt, unterscheidet sich aber, abgesehen davon, dass sie sich in Alkohol, Aether und Chloroform vollkommen löst, ebenfalls durch den Schwefelgehalt.

Die schwefelfreien (No. 7 und 11) werden von Bleiacetat nicht gefällt, geben mit Ammoniakflüssigkeit eine klare Mischung, werden durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt, lösen sich in Natroncarbonatlösung und werden endlich in ihren Verdunstungsrückständen der Petroleumätherauszüge von Chloralreagens und Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst.

Diese vorliegenden Proben scheinen dasselbe Harz zu sein, welchen Heckel und Schlagdenhaufen**) als Bourbon Tacamahac von Calophyllum Tacamahac beschrieben haben. Denn nicht allein die Beschreibung sondern auch die angegebenen Reactionen passen auf die vorliegenden Proben, nur geben die Verfasser an, dass das Harz einen angelicaartigen Geruch besitze, während die vorliegenden Proben einen deutlichen Melilotengeruch zeigen.

^{*)} Pharmaceut. Zeitschrift für Russland. 1877. pag. 44.

^{**)} Journal de Pharm, et de Chimie. B. 24. Heft 5. pag. 396. 1876.

XI. Resina Mani stand mir in einer Probe, welche aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes stammte, zur Verfügung. Dieselbe ist vor ca. 10 Jahren durch Henckel geschenkt worden.

Alkohol, Aether, Aether-Alkohol und Chloroform lösten zum grössten Theil mit dunkelbrauner Farbe. Der Rückstand bestand aus amorphen Beimengungen, wie Pflanzenüberresten etc.

Alkohol gab mit der ätherischen Lösung eine klare Mischung.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Lösung eine Trübung, welche beim Kochen zum grössten Theil verschwand. Eisenchlorid färbte grünlich.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Bromlösung gab keine wahrnehmbare Reaction.

Salzsäure-Alkohol löste das Harz mit brauner Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure löste ebenfalls mit brauner Farbe und gab diese Lösung mit Alkohol eine braun gefärbte trübe Mischung. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in braun gefärbten Flocken.

Natroncarbonatlösung gab bei gewöhnlicher Temperatur einen farblosen Auszug und blieb derselbe beim Uebersättigen mit Essigsäure klar. Beim Kochen mit Natroncarbonatlösung wurde ein hellbraun gefärbter Auszug erhalten, der sich beim Uebersättigen mit Essigsäure wie der frühere verhielt.

Chlorkalklösung gab auch ein negatives Resultat. Ebenso gaben die Prüfungen auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon ein negatives Resultat.

Petroleumäther gab einen dunkelbraun gefärbten Auszug, der mit Jodlösung eine blutrothe trübe Mischung bildete. Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand nicht d. h. er blieb braun.

Schwefelsäure gab eine braune Lösung.

Fröhde's Reagens lieferte eine olivenbraune Solution,

Die Menge des von Petroleumäther Gelösten betrug, nachdem bei 120° C. getrocknet worden war, 54,17°/₀ vom Gesammtgewichte der Drogue.

Als das beste Characteristicum der vorliegenden Resina Mani wäre die dunkelbraune Färbung des Petroleumätherauszuges anzuführen, eine Eigenschaft, wodurch sich dasselbe von Allen bis jetzt abgehandelten Harzen etc. unterscheidet.

XII. Ladanum. Ich muss hier die Bemerkung voraussenden, dass alle Ladanumproben, welche ich unter Händen gehabt habe, mir den Eindruck von Kunstproducten machen. Es sind

 Ladanum aus einer älteren Apotheke St. Petersburgs der Sammlung des pharmaceutischen Institutes übersandt,

Spiralig aufgewickelte und zusammengeflossene Stücke, aussen schwarz glänzend, auf dem Bruche stahlgrau, matt und beim Verreiben ein graues, nach Storax riechendes Pulver gebend.

- 2) Ladanum aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Aehnlich der vorigen Probe, nur dickeres Stück.
- 3) Ladanum creticum aus St. Petersburg. Ebenfalls gewundenes Stück, welches aussen matt und grau ist. Besteht zum grössten Theil aus anorganischen Substanzen.
- 4) Ladanum, auch aus St. Petersburg der Sammlung des pharmac. Institutes geschickt. Wie No. 3.
- Ladanum aus dem Kaukasus aus der polytechnischen Abtheilung der Moskauer Ausstellung.

Unregelmässig geformte Stücke von schwarzgrüner Farbe, matt, zwischen den Fingern leicht erweichend und innen weich.

6) Ladanum in baculis aus der Martiny'schen Sammlung. Eine Stange von ca. 4 Centim. Dicke von schwarzbrauner Farbe, beim Verreiben ein dunkelbraunes, geruchloses Pulver gebend.

Alkohol, Aether und Chloroform löste bis auf einen schwarzgrauen Rückstand, der zum Theil aus Mineralsubstanzen bestand und deren Menge sehr verschieden war. Die Lösung von No. 1—5 war mehr oder weniger gelbbraun mit grüner Fluorescenz. No. 6 gab einen fast farblosen Auszug.

Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 255

Die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt, gab mit No. 1-4 und 6 eine klare, mit No. 5 eine trübe Mischung.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung von No. 1—5 eine trübe, mit No. 6 eine klare Mischung.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Lösung bei No. 1 und 4 keinen, bei No. 2, 3 und 5 einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zum grössten Theil löste, bei No. 6 eine sehr geringe Trübung, die beim Kochen nicht verschwand.

Eisenchlorid färbte dunkler.

Bromlösung gab keine besonderen Erscheinungen.

Salzsäure und conc. engl. Schwefelsäure zeigten ein ähnliches Verhalten wie bei den Coniferenharzen.

Natroncarbonatlösung gab einen mit No. 1—5 mehr oder weniger intensiv gelbbraun gefärbten Auszug, wobei das Harz zusammenballte; No. 6 löste sich vollkommen mit dunkelgelbbrauner Farbe. Uebersättigte man diese Auszüge mit Essigsäure, so blieben dieselben nur bei No. 4 und 6 klar, bei den Uebrigen werden Flocken ausgeschieden.

Chlorkalklösung gab auch hier negative Resultate. Ebenso waren die Prüfungen auf Schwefel, Stickstoff und Umbelliferon von negativem Erfolge.

Die Petroleumätherauszüge waren farblos, oder wie bei No. 5 schwach gelblich gefärbt und veränderten die Farbe der Jodlösung bei No. 1—5 in braun; No. 6 gab eine violette Mischung.

Chloralreagens färbte No. 1, 3 und 4 missfarbig braunviolett, No. 2 und 5 rothviolett mit blauem Rande in blau übergehend und endlich No. 5 nicht.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbte mehr oder weniger gelbbraun.

2 Proben, bei denen ich die Menge des von Petroleumäther Extrahirten bestimmt habe, geben folgende Zahlen:

| No. | | | Be | zeio | ehn | ung | g d | er | Pro | be. | | | 120° C. |
|-----|---------|----|----|------|-----|-----|-----|----|-----|-----|---|--|----------------|
| 1 | Ladanum | i, | | | | | | è | | | i | | 40,25 52,22 |
| 2 | Ladanum | | | | | | * | | | * | | | 52,22 |

XIII. Resina Guajaci. Es wurden untersucht:

- Guajacum in granis aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Rundliche, haselnussgrosse und kleinere Stücke.
- Guajacum in lacrymis aus derselben Sammlung.
 Rundliche wallnussgrosse Stücke.
- Guajacum in massis opt., 1870 von Gehe bezogen.
 Unregelmässige aber reine Stücke.
- 4) Guajacum in massis aus der Sammlung des pharmaceutischen Instituts. Wie No. 3.
- 5) Guajacum in massis in der Sammlung des pharmaceutischen Institutes als "falsum" bezeichnet. Ist eine mit Pflanzenresten verunreinigte Sorte.
- 6) Guajacum in massis, war einer Kinoprobe beigemengt. Ist ebenfalls eine unreine Sorte Guajak.
- 7) Guajacum in massis, war in der Sammlung des pharmaceutischen Institutes als "Hedera" bezeichnet. Wie die Probe No. 3.
- 8) Guajacum in massis von Dr. Méhu aus Paris der Sammlung des Dorpater Instituts überlassen. Wie die Probe No. 3.

Alkohol löste alle angeführten Proben bis auf die etwa vorhandenen Verunreinigungen (welche bei No. 5 und 6 in grösserer Menge vorhanden waren.)

Aether und Aether-Alkohol verhielten sich ebenso und gab die ätherische Lösung mit Alkohol eine klare Mischung.

Bleiacetatlösung gab mit der alkoholischen Lösung einen starken Niederschlag, der beim Erwärmen nicht verschwand.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung dunkelblau.

Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 257

Ammoniakflüssigkeit gab eine klare grünfluorescirende Mischung.

Chloroform löste leicht und wurde diese Lösung durch Bromlösung prachtvoll blau, in Grün und Gelb übergehend, gefärbt.

Salzsäure-Alkohol löste das Harz mit gelbbrauner, allmählig (nach 1/2 Stunde) in Grün übergehender Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure löste No. 1-4, 7 u. 8 mit kirschrother, No. 5 und 6 mit gelbrother Farbe.

Alkohol gab mit dieser Lösung eine mehr oder weniger intensiv grün gefärbte, klare Mischung. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in schwarzblauen Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich beim Schütteln mit dem gepulverten Harze grünlich. Dieser Auszug mit Essigsäure übersättigt, liess Flocken fallen. Beim Kochen mit der Natroncarbonatlösung löste sich das Harz zum grössten Theil darin, wobei das Ungelöste schmolz. Beim Abkühlen schied sich wiederum ein Theil aus.

Die Prüfung auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon gab negative Resultate.

Chlorkalklösung ebenso.

Petroleumäther gab einen farblosen Auszug, der die Farbe der Jodlösung nicht veränderte und beim Verdunsten einen farblosen Rückstand hinterliess.

Chloralreagens färbte den Rückstand nicht.

Schwefelsäure löste mit kirschrother Farbe.

Fröhde's Reagens verhielt sich ebenso.

Die Menge des vom Petroleumäther Aufgenommenen betrug bei:

| No. | | | | | | | 17º C. | 120° C. |
|-----|------------|----|----------|--|--|--|--------|---------|
| 1 | Guajacum | in | granis . | | | | 2,35 | 2,00 |
| 2 | <i>-</i> - | | lacrymis | | | | 2,92 | 2,01 |
| 3 | • | | massis . | | | | 2,10 | 1,80 |
| 4 | - | - | massis . | | | | 3,03 | 2,40 |
| 5 | - | - | massis . | | | | 4,08 | 3,97 |

Nach dem Erwärmen auf 120° C. waren die Rückstände geruchlos, gelbgefärbt, spröde und lösten sich vollkommen in Alkohol und Aether.

Anhang.

Guajacum peruvianum odoriferum.*) Die von mir benutzte Probe war von Gehe & Comp. bezogen.

Alkohol, Aether, Aether-Alkohol und Chloroform lösten auch dieses leicht und vollkommen bis auf die beigemengten Pflanzenreste.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Lösung nur eine geringe Trübung, welche beim Kochen verschwand.

Eisenchlorid färbte grünlich.

Ammoniakflüssigkeit fällte aus der alkalischen Lösung Harz.

Bromlösung gab mit dem in Chloroform gelösten Harze eine rothe Färbung.

Salzsäure-Alkohol löste das Harz mit brauner Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure gab eine braun gefärbte Lösung, welche sich mit Alkohol zu einer ebenfalls braunen Flüssigkeit mischte. Wasser fällte aus der Lösung des Harzes in Schwefelsäure hellbraun gefärbte Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen mit dem Harze und gab Essigsäure beim Uebersättigen dieser Auszüge eine klare Mischung.

Auch hier hatten die Prüfungen auf Stickstoff, Schwefel, Zimmtsäure und Umbelliferon negativen Erfolg.

Chlorkalklösung verhielt sich ebenfalls negativ.

Der Petroleumätherauszug war schwach gelblich gefärbt, veränderte die Jodlösung nicht und hinterliess

^{*)} Vergl. Kopp, Archiv für Pharmacie 1876. 3. Reihe. Band 9. pag. 193.

Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 259 beim Verdunsten einen gelblichen, nach Ol. Rutae riechenden Rückstand.

Chloralreagens färbte diesen Rückstand hellrosa.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens gelbbraun.

Die Menge des von Petroleumäther Extrahirten betrug (bei 120° C. getrocknet) 42,97°/₀ vom Gesammtgewichte der Drogue. Der Rückstand war geruchlos, gelblich gefärbt, in Alkohol und Aether löslich.

Der besseren Uebersicht wegen will ich die wichtigeren Reactionen des gewöhnlichen so wie des peruvianischen Guajacharzes in folgender Tabelle zusammenstellen:

| Reagentien. | gewöhnl, Guajac. | peruvian. Guajac. | | | |
|--|--------------------------------------|--|--|--|--|
| Bleiacetat | Niederschlag, b. Kochen unlöslich | Trübung, beim Kocher verschwindend. | | | |
| Eisenchlorid | blau | grünlich. | | | |
| Ammoniakflüssigkeit | klare, grün fluorescir. Mischung | trübe, gelbliche Mi- schung. | | | |
| Bromlösung | blau in Grün u. Gelb | roth. | | | |
| Schwefelsäurelösung mit Alkohol | grün | braun. | | | |
| Natroncarbonatlösung | löst zum Theil | löst nicht. | | | |
| Chloralreagens | färbt nicht | färbt rosa. | | | |
| Schwefelsäure löst den Verdunstungsrückstand des Petroleumauszuges | kirschroth | gelbbraun. | | | |

Ausser durch die ebenangeführten Reactionen ist das gewöhnliche Guajacharz auch durch das Verhalten zum Blut ausgezeichnet, denn bis jetzt ist mir weder ein Harz noch irgend ein Gummiharz oder Balsam*) vorgekommen, das mit Blut eine blaue Färbung giebt. Abgesehen von diesem Verhalten gegen Blut und Terpenthinöl lässt sich das gewöhnliche Guajacharz von allen bis jetzt abgehandelten Harzen und

^{*)} Ich habe alle Harze, Balsame und Gummiharze mit Ausnahme von Olibanum, Myrrha, Asa foetida und Hedera untersucht und nirgends eine Blaufärbung mit Blut etc. erhalten.

Balsamen durch das Verhalten des in Chloroform gelösten Harzes gegen Bromlösung, der Lösung in Schwefelsäure zum Alkohol, sowie des Petroleumätherverdunstungsrückstandes zur concentrirten Schwefelsäure unterscheiden. Auch die Blaufärbung der alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid kann als Characteristicum benutzt werden, denn ausser zwei als Caranna (No. 7 und 11) aufgeführten Harzproben zeigt keines der von mir abgehandelten Harze, Gummiharze etc. eine solche Färbung. Die genannte Caranna wird aber von Brom nicht gefärbt, giebt mit Bleiacetat keinen Niederschlag und es färbt Schwefelsäure den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges (worin sich ausserdem grössere Mengen lösen) citronengelb.

Alle in der Tabelle aufgeführten Reactionen des gewöhnlichen Guajacharzes lassen sich auch zur Unterscheidung von dem peruvianischen Guajacharz (der mit Unrecht diesen Namen führt, da es, nach seinem Verhalten zu urtheilen, von einer Pflanze abstammt, die wahrscheinlich mit dem Guajacbaume gar nicht verwandt ist) benutzen und es unterscheidet dieses Harz von den schon abgehandelten durch die rothe Färbung, welche Bromlösung mit dem in Chloroform gelösten Harze Auch die Menge des von Petroleumäther Extrahirten kann zur Unterscheidung des gewöhnlichen Guajac vom peruvianischen benutzt werden. Von Letzterem 42 % aufgenommen aus dem gewöhnlichen Guajac, dagegen 2 bis 3 % vom Gesammtgewichte der Drogue. Dieses Verhalten kann ebenso benutzt werden zum Nachweise einer Verfälschung des gewöhnlichen Guajacs mit dem peruvianischen Guajac, sowie einer Beimengung von anderen leichtlöslichen Harzen, wie Coniferenharze, Dammar etc.

(Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

B. Monatsbericht.

Wellenbewegung in Seen.

In Morges am Ufer des Leman beschäftigt sich gegenwärtig Dr. Forel eifrig mit genauen Messungen gewisser schon längst dort unter dem Namen "Seiches" bekannter rythmischer Hebungen und Senkungen des Wasserspiegels, welche zwar sehr an die Erscheinungen der Ebbe und Fluth erinnern, aber mit dieser weder die Periodendauer noch die kosmische Ursache gemein haben. Nach Forel sind dieselben vielmehr lediglich eine Function der drei Dimensionen des Seebeckens und auch an anderen Seen in ähnlicher Weise zu beobachten. In Morges kehrt eine Hebung alle 10, eine zweite alle 70 Minuten wieder und wird nach Grösse und Dauer von einem selbstthätigen Apparate, welchen Forel ersonnen hat, registrirt. (Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome IX. p. 78.).

Pendelbeobachtungen.

Als Resultat der seit 1865 in Indien fortgesetzten Pendelbeobachtungen hat sich in unzweifelhafter Weise ergeben, dass die Dichte der unter Continenten und Gebirgen befindlichen Erdrinde constant abnimmt, dagegen diejenige der unter dem Meeresboden befindlichen Schichten in ebenso bestimmtem Zunehmen begriffen ist. (The Chicago Pharmacist. Vol. IX. Nr. 10. pag. 298.). Dr. G. V.

Dissociation des Wassers durch Wärme als eine Ursache der Dampfkessel-Explosionen.

Wird in Eis ein Thermometer gesteckt, so zeigt derselbe 20° Fahr., wird es in einem geschlossenen Kessel einer mässigen Wärme ausgesetzt, so steigt das Hg bis zu 32°, dem Schmelzpunkte des Eises, und nimmt diesen Stand so lange unverändert ein, bis das letzte Stückehen Eis geschmolzen

ist, Bei diesem Uebergang des Wassers aus dem festen in den flüssigen Zustand werden 143 Wärme-Einheiten absorbirt, das Hg wird dann ferner bis 212° steigen und diese Temperatur behalten, bis alles Wasser in Dampf verwandelt ist, wobei 967 Wärme-Einheiten absorbirt werden. Diese Thatsachen sind schon lange bekannt; die Wärmemenge aber, welche der nächste Aggregatwechsel dieses Pfundes Wasser d. h. seiner Dissociation in seine Elemente verlangt, indem freies Oxyhydrogengas gebildet wird, ist noch nicht gemessen worden.

Nach einer Berechnung Bradley's findet die Dissociation des Wasserdampfes unter Atmosphärendruck allein bei 1298° Wird über einen Tropfen Wasser ein bis 1298° erhitzter Eisenstab gehalten und mit dem Hammer darauf geschlagen, so erfolgt eine Detonation; das Wasser zerfällt durch die Wärme in seine Elemente und diese bedingen dadurch, dass sie abgekühlt sich sofort wieder vereinigen, die Explosion. Der Grad der Dissociation sowohl als der des Dampfes wird durch Druck und in demselben Verhältniss gesteigert. Die zunehmende Thermometersteigung ist nach Regnault's Tafeln für jeden Atmosphärendruck (15 Pfund) gegen 143°, so dass die Höhe bei 4 Atmosphärendruck (60 Pfund) 1870° ist, welcher dem Schmelzpunkt des Silbers sehr nahe liegt. Die Temperatur der Dissociation ist demnach unter verschiedenem Druck ebenso bestimmt und sicher wie die der Verdampfung. Die Dampfmoleküle, welche sich auf der inneren Fläche eines Dampfkessels dissociirten, verbinden sich dahingegen nicht augenblicklich wieder, sondern werden sofort mit dem 7- oder mehrfachen Volumen Dampf gemischt, in welcher Mischung keine Explosion stattfindet. Explosives Gas wird in einem Kessel nur dann erzeugt, wenn der Dampf mit einer stark erhitzten Aussenfläche in Berührung kommt und dieses geschieht, wenn das Wasser in dem unteren Theil des Kessels die Sphäroidform annimmt.

Fällt ein Tropfen irgend einer Flüssigkeit auf eine heisse Metallplatte, so nimmt dieser die Sphäroidform an. Er tanzt ohne die Metallfläche eigentlich zu berühren auf derselben herum, indem eine dünne Dampfschicht denselben umhüllt hat. Denselben Zustand nimmt das Wasser auf der unteren Fläche des erhitzten Kessels ein. Wahrscheinlich müssen alle Flüssigkeiten Dampf entwickeln, ehe sie die Sphäroidform annehmen. In dieser Form steigt ihre Temperatur niemals über 205°, selbst dann nicht,

wenn die Temperatur des Metalles, auf welchem sie ruhen, viel höher ist. Dampf geben sie ebenso nur wenig ab. Die Sphäroidform verlangt weit weniger Hitze als die Dissociation des Dampfes. Die Geschwindigkeit aber, mit welcher das Wasser in der Sphäroidform verdampft, steht im Verhältniss zu der Temperatur des Kessels, aber bei einer Temperatur von 400° ist sie 50 Mal schwächer als beim gewöhnlichen, bei 2120 kochenden Wasser. Die Sphäroidbildung bei niederer Temperatur zu erklären ist nur dann möglich, wenn man derselben die Eigenschaft giebt, die strahlende Hitze, welche von dem heissen Dampfkessel kommt, vollständig zurückzustrahlen. Die Dampfschicht, welche sie umgiebt, ist kein Leiter, sie ist überhitzt und hat mit dem Kessel eine Temperatur.

Sonach kommt Wasser, sei es im heissen oder kalten Zustand, niemals mit einer rothglühenden Fläche in Berührung. Die Umstände, unter welchen die relativen Gas- und Dampfmengen zu den explosiven Proportionen stehen, sind 1) die unaufhörliche Erzeugung des Gases, bis es zur explosiven Proportion steigt und 2) die Dampfverdichtung, bis es zu der explosiven Proportion fällt. (The american Chemist. No. 64. Oct. 75. p. 126.).

Bestimmung des Erstarrungspunktes geschmolzener Körper, insbesondere des Schwefels.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der meisten festen Körper hat gewisse, nicht leicht zu überwindende Schwierigkeiten und desshalb stimmen die Angaben verschiedener Autoren selten überein. Geht man von der Annahme aus, dass der Erstarrungspunkt eines geschmolzenen Körpers mit seinem Schmelzpunkte übereinstimme oder zusammenfalle, so kann man nach Gernez Methode, jenen zu bestimmen, zu Resultaten gelangen, deren Genauigkeit blos von der Geduld des Experimentators bedingt ist.

Man thut in ein 3 Cm. weites Glasrohr soviel des zu untersuchenden Körpers, dass er im geschmolzenen Zustande eine 5-6 Cm. hohe Flüssigkeitssäule bildet. In der Achse des Rohrs senkt man ein, durch einen Kork gehaltenes Thermometer mit kleiner Kugel so tief ein, dass es nur einige Millimeter vom Boden entfernt ist. Diese Vorkehrung taucht man in ein Wasser- oder Paraffinbad ein, dessen Temperatur

einige Grade höher ist als die des vermutheten Erstarrungspunktes, wodurch der Körper schmilzt. Jetzt bringt man das Rohr in ein Bad von constanter Temperatur, die niedriger ist als die gesuchte, und wartet, bis das innerhalb befindliche Thermometer mit einem in dem äusseren Bade befindlichen nahezu übereinstimmt, was man durch Drehung des Rohrs um seine Achse zu beschleunigen sucht. Wenn der Körper somit in der Ueberschmelzung sich befindet, so bringt man mittelst einer feinen Nadel, deren Ende mit ganz wenig von dem Pulver des fraglichen Körpers bepudert ist, durch eine zweite Oeffnung im Kork etwas von diesem in die Schmelze, was die sofortige Erstarrung bewirkt. Eine Bewegung des Thermometers um seine Achse befördert die Vertheilung der festen Partikelchen in der Schmelze und beschleunigt das Erstarren noch. Man beobachtet jetzt das Thermometer, das in kurzer Zeit ein Maximum erreicht, das sicherlich nicht höher als der gesuchte Erstarrungspunkt, möglicherweise aber niedriger ist. Nun wird das Experiment wiederholt, so zwar, dass man das gefundene Maximum als Temperatur des umgebenden Bades benutzt, es findet sich, dass das Thermometer jetzt das vorhergehende Maximum überschreitet. Nach drei bis vier Wiederholungen dieser Art gelangt man zu Temperaturen, die nur in einem nicht weiter zu beachtenden Grade von einander abweichen. Die höchste ist als wirkliche Erstarrungstemperatur zu nehmen, indem man zur Correctur den Umstand in Betracht zieht, dass das Thermometer nicht ganz in die Schmelze eingetaucht ist.

Die Genauigkeit obiger Methode hat der Verfasser benutzt, um die Eigenthümlichkeiten zu zeigen, welche die verschiedenen Modificationen des Schwefels darbieten. einfachste Resultat gab ihm der bei Behandlung von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff in letzterem unlösliche Rück-Der Erstarrungspunkt desselben liegt bei 114°,3, gleich viel bei welcher Temperatur derselbe geschmolzen war, ob beim Siedepunkt oder bei 170 - 1210. Die Differenz betrug höchstens 1/10 Grad. Bei dem octaëdrischen Schwefel ist der Erstarrungspunkt 117°,4 wenn er bei 121°, 1130,4 wenn er bei 1440 und 1120,2, wenn er bei 1700 geschmolzen war. Der bei Temperaturen zwischen 200 bis 447° geschmolzene octaëdrische Schwefel hat seinen Erstarrungspunkt bei 1140,4, also fast ganz so wie der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel. Der Erstarrungspunkt des prismatischen Schwefels ist von seiner Abstammung abhängig. Kommt er von unlöslichem Schwefel, so verhält er sich wie

dieser, jedoch kann eine Erhöhung des Erstarrungspunktes eintreten, wenn der prismatische Schwefel verschiedene Male dem Schmelz- und Erstarrungs-Process unterworfen war. Kommt er von octaëdrischem Schwefel, so ist der Erstarrungspunkt von der Temperatur abhängig, bei welcher er geschmolzen war. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 319. Aug. 1876. p. 116.). Wp.

Verhalten einiger Salze.

Naudin und De Montholon haben untersucht, wie sich einerseits Cyanzink, andererseits ameisensaures Kali gegen Kohlensäure, atmosphärische Luft und reinen Wasserstoff verhalten.

Sie fanden, dass in Wasser suspendirtes Cyanzink durch einen eingeleiteten Kohlensäurestrom allmählig zersetzt werde, nur ganz wenig an kohlensäurefreier Luft. Gleiches gilt vom ameisensauren Kali, doch mit der weiteren Eigenthümlichkeit, dass dieses auch in einer Mischung von kohlensäurefreier Luft mit reinem Wasserstoff nicht unzersetzt bleibt. (Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVI. No. 3. pag. 122.).

Dr. G. V.

Weiches Eisen gegen kalten Stahl gerieben, schmilzt denselben.

Durch Reiben entsteht bekanntlich Wärme und durch eine rollende oder reibende Bewegung wird die Molecularstructur des Eisens und Stahls verändert.

Jacob Reese von Pittsburg, Penn., construirte eine Maschine, mit welcher er kalt gehärtete Stahlbarren schnitt. Eine Scheibe aus weichem Stabeisen, gegen 42" im Durchmesser und $^{3}/_{16}$ " Dicke, wurde an einer horizontalen Axe angebracht, so dass diese eine Rotationsgeschwindigkeit hatte, um der Peripherie der Scheibe eine Geschwindigkeit von 25000' per Minute (also nahe an 5 Meilen) zu geben. Funken flogen unaufhörlich umher, und der Stahl wurde sehr rasch durchschnitten, besonders wenn der zu durchschneidende Stahl langsam gegen die Scheibe gedreht wurde.

Anfangs glaubte man, der Stahl wäre einfach abgerieben, loch die sich unter der Maschine ansammelnden Theilchen, waren in Gestalten eines langen Kegels zusammengeschweisst, ähnlich den Stalagmiten in den Kalksteinhöhlen. Der Stahl muss also durch die rasche Umdrehung der Scheibe geschmolzen sein; die Scheibe selbst ist nur wenig warm, ebenso die beiden Seiten des Schnitts. Eine gewalzte, polirte und gehärtete Stahlbarre von 2—3" Durchmesser, kann in 2—3 Minuten auf diese Weise durchschnitten werden. (The american Chemist. No. 11. Mürz 1876. Proceeding of the american Apoc. for the adrancm. of science detroit Meeting. August 1875.).

Zum Gesetze von Dulong und Petit.

Am Schlusse einer längeren, für den deutschen Chemiker wenig Neues enthaltenden Abhandlung über die Beziehungen zwischen Aequivalent, Volumen und specifischen Wärme der Körper stellt Terreil unter Anderem auch den Satz auf, dass einfache oder zusammengesetzte Körper, welche ihren Gaszustand verloren haben, eine specifische Wärme besitzen, welche das Doppelte von derjenigen ist, die sie im Gaszustande hatten. (Bull. de la Soc. Chim. de Paris. Tome XXVI. No. 1. pag. 24.).

Dr. G. V.).

Vorlesungsversuche.

Unter obigem Titel theilt B. Tollens einige Versuche mit, die sich besonders zur Demonstration in populären Vorlesungen eignen.

a) Zersetzung des Glases durch siedendes Wasser:

Man bringt in einem Kolben von ca. 200 C.C. Inhalt etwas destillirtes Wasser zum Sieden und lässt den Dampf durch Röhren ausströmen, welche, in dem Kork des Kolbens befestigt, erst nach oben gehen und dann schräg nach unten gebogen sind und welche einerseits aus gewöhnlichem (Natrium-) Glase bestehen, andererseits aus einem schwer schmelzbaren Verbrennungsrohre (Kaliumglas) durch Ausziehen und Verengen hergestellt sind. Der ausströmende Dampf verändert feuchtes, empfindliches, rothes Lackmuspapier nicht; fällt jedoch ein Tropfen des in dem Ausströmungsrohre sich condensirenden Wassers auf das rothe Papier, so wird es gebläut, während bei Anwendung des mehr resistenten Kaliumglases die Farbe des Papieres nicht verändert wird.

b) Demonstration der Gegenwart von brennbarem Alkohol in Bier und Wein:

Man erhitzt in einem mit Kork und einem 1½ Meter langen 1 Cm weiten Glasrohr versehenen, 600—700 C.C. fassenden Kolben 150—200 C.C. Wein oder Bier zum Kochen; die Dämpfe steigen in dem Glasrohre auf und erleiden durch das von Luft umspielte Glasrohr eine Abkühlung, welche zuerst alles, dann jedoch hauptsächlich das Wasser zum Zurückfliessen in den Kolben bringt, während der Alkoholdampf leichter passirt und oben ausströmt. Man beobachtet, wie die Zone, in welcher noch alles condensirt wird, immer höher steigt; in dem Momente, in welchem diese Zone die obere Mündung des Rohres berührt, kann man die ausströmenden Dämpfe anzünden. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1539.). C. J.

Aus der Lehrpraxis.

Unter diesem Titel bringt Theodor Koller folgende interessante Dinge. Ein Kochfläschchen von ca. 125—250 g. Fassungsvermögen wird mit reinstem krystallisirtem (durchaus nicht verwittertem) essigsaurem Natron beinahe gefüllt, hierauf wird alles Salz zum Schmelzen gebracht, die Schmelze 2 bis 3 Secunden stark gekocht, der Kolben dann möglichst schnell mit einem Baumwollenstopfen verstopft und die verschlossene Flüssigkeit noch 1 Secunde schwach fortgekocht. Durch einfaches ruhiges Hinstellen kühlt sich die Flüssigkeit ab, ohne wieder zu erstarren, sogar nach Wegnahme des Stopfens und Bewegen der Flüssigkeit ändert sich nichts an der Sache. Lässt man hingegen ein kleines Fragmentchen eines Krystalles von Natronacetat einfallen, so findet sofort eine ausserordentlich regelmässige Krystallisation statt. Dieser Versuch lässt sich mit dem gebrauchten Salz beliebig wiederholen.

Um den bedeutenden Wärmeentzug und damit die tiefe Temperatur zu zeigen, welche beim Auflösen durch Wärmebindung entsteht, verfährt Verf. auf folgende Weise: 120 g. Ammoniumnitrat werden in ein sehr geräumiges Becherglas eingewogen, in einem zweiten dieselbe Menge Wasser abgewogen und in ein Glasprobirröhrchen etwas Wasser. Jetzt wird das H²O zum Ammoniumnitrat gefügt, ein Thermometer an der Becherglaswand eingeführt und mit dem Probirröhrchen umgerührt, wo dann selbst bei einer Zimmertemperatur von

17° C. das Thermometer — 8 bis — 10° C. zeigt und natürlich das Wasser im Probirröhrchen einen Eiskegel liefert. (Gemeinnützige Wochenschrift. Jahrgang 26. pag. 271.).

C. Sch.

Zinkwasserstoff.

Bei der Untersuchung von Wasserstoff, dargestellt aus dem Zink der Passaik Zink-Comp., fand A. R. Leeds, dass derselbe eine Spur Zink - augenscheinlich in der Form von Zinkwasserstoff — enthielt. Das Zink konnte nachgewiesen werden in dem Wasser, der conc. Schwefelsäure, der verdünnten Salzsäure und Salpetersäure, durch welche das Gas gestrichen war. Ch. Violette hat den Beweis geliefert, dass auf gewöhnliche Art dargestelltes Wasserstoffgas nach passender Reinigung keine Spur von Kohlenwasserstoffen ent-Es konnte daher die Thatsache, dass reines Wasserstoffgas mit nahezu farbloser Flamme brannte, während die Flamme desjenigen, in welchem Zinkwasserstoff vermuthet wurde, stark blau gefärbt erschien, als ein besonderer Beweis für die Existenz dieser Wasserstoffverbindung angesehen werden. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1457.). C. J.

Reinigung des Wasserstoffgases zu analytischen Zwecken.

Eine Reihe von Versuchen, die Eugen Schobig anstellte, um Wasserstoffgas zu reinigen von beziehungsweise Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff (zwar nur sehr selten), Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Kohlenwasserstoffen, zeigte, dass zur Reinigung des Wasserstoffs überhaupt, besonders aber behufs Verwendung desselben zu analytischen Zwecken eine Lösung von übermangansaurem Kali sich vortrefflich eignet. Dieselbe macht die gleichzeitige Anwendung verschiedener Reinigungsmittel, die man zur Entfernung dieser Verunreinigungen bisher gebrauchte, nicht nur entbehrlich, sondern übertrifft sie auch weit an präciser Wirkung. Zur Aufnahme des H2S dagegen bleibt die Reinigung durch Kali - oder Natronlauge nothwendig, und es empfiehlt sich, um ganz reinen Wasserstoff zu erhalten, diesen zuerst durch eine Lösung von KMnO4 und dann durch NaHO zu leiten. Natürlich bildet auch hier das Trocknen des Gases durch H²SO⁴ den Schluss der Reinigung.

Zur Entscheidung der Frage, ob reiner Wasserstoff durch KMnO⁴ oxydirt werden kann und ob die Wirkung gleich oder ungleich intensiv bei Anwendung neutraler, angesäuerter oder alkalischer Lösung sei, brachte Verfasser in drei calibrirte, mit den betreffenden Lösungen gefüllte, gleich weite Röhre bestimmte Volume Wasserstoff und beobachtete dieselben täglich. Dabei ergab sich eine fortwährende Verminderung der Volume in den 3 Röhren bis zum völligen Verschwinden des Wasserstoffs Die Oxydation durch neutrale Lösung schritt ungleich rascher vor, als die beiden anderen.

Nachdem sich Verfasser überzeugt hatte, dass durch Reinigung mit KMnO4 ein Wasserstoff erhalten werden kann, in dem sich mit den gewöhnlichen Reagentien keinerlei Verunreinigungen mehr nachweisen lassen, versuchte er die Entscheidung der Frage, ob reiner H reducirend auf Silbernitratlösung wirke oder nicht. Ganz reine Lösung von AgNO³ wurde in ein Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Kork gebracht und das Einleitungsrohr sowohl, wie das zweite Rohr, durch das der Wasserstoff austrat, mit reinen Baumwollkorken verschlossen, um eine Verunreinigung durch Staub Die Versuche wurden im Dunkeln angestellt. zu verhüten. Es fand sich, dass Wasserstoff AgNO³ reducirt. In verdünnten Lösungen schied sich das Silber als sehr feines Pulver ab, in concentrirten als schöner Silberspiegel. (Journ. f. pract. Chem. 14, 289.). C. J.

Thermisches Verhalten des Ozons.

Der unermüdliche Forscher auf dem Gebiete der Thermochemie, Berthelot, hat constatirt, dass bei der Bildung des Ozon's Wärme verbraucht wird. Dieser Ueberschuss von Wärme wird bei den Oxydationen frei, woraus sich die höhere Activität des ozonisirten Sauerstoffs in dieser Richtung erklärt. Dieser unter dem Einflusse der Electricität magazinirte Wärme-überschuss erscheint um so auffallender, als das Ozon ein dichterer Körper ist, als der es erzeugende Sauerstoff, somit nach dem gewöhnlichen Verhalten der Körper bei seiner Bildung eher eine Abgabe von Wärme zu erwarten wäre. (Bull. le la Soc. Chim. de Paris. Tome XXVI. No. 2. p. 56.).

Zersetzung der Bicarbonate durch Wärme.

Anlässlich einer zwischen Gautier und Urbain über die Coagulirung des Blutes geführten Controverse theilt der letztere eine nicht uninteressante Beobachtung über das Verhalten des doppeltkohlensauren Natrons, sowie überhaupt der Bicarbonate in der Wärme mit. Das Entweichen des einen Aequivalents Kohlensäure in der Wärme, bei 100°, setzt nemlich voraus, dass die entweichende Kohlensäure rasch sich entferne und nicht über dem Salze lagere, es wird also beim Erhitzen in offenen, besonders flachen Gefässen rasch von Statten gehen. Anders verhält sich die Sache, wenn man Natriumbicarbonat in einem Kölbehen erhitzt, von dem eine doppeltgebogene Glasröhre in Barytwasser führt. Hier findet eine so geringe Abgabe von Kohlensäure statt, dass erst nach längerer Zeit die Barytlösung sich zu trüben beginnt und nach stundenlangem Erhitzen auf 1000 noch keine nennenswerthe Zersetzung eingetreten ist. Sobald man jedoch einen Luftstrom durch das Kölbchen leitet, findet sehr rasches Entweichen des einen Kohlensäureäquivalentes statt. de la Société Chimique de Paris. Tome XXVI. No. 10. pag. 440.). Dr. G. V.

Ammoniak im Regenwasser.

Ueber die gegenseitigen Beziehungen des in der Luft enthaltenen und des in atmosphärischen Niederschlägen aufgelösten Ammoniaks hat Schlösing eingehende Beobachtungen angestellt. Er hat vor Allem gefunden, dass in dieser Beziehung ein wesentlicher Unterschied zu machen ist, je nachdem sich das Ammoniak als Carbonat oder als Nitrat vorfindet. Letzteres wird vom Regenwasser auf dem Wege zur Erde stets nur aufgenommen, eine Abgabe an die umgebende Atmosphäre seitens der Lösung in Regenwasser findet nie statt. Ganz anders verhält es sich mit dem als Carbonat vorhandenen Ammoniak, in welchem Falle es sehr auf den relativen Gehalt der beiden Medien, sowie auf die relative Temperatur derselben ankommt.

So kann es vorkommen, dass ein einer kalten, an kohlensaurem Ammoniak verhältnissmässig reichen Wolke entstammendes Regenwasser, das durch eine warme Luftschicht geht, auch dann kohlensaures Ammoniak an die Luft noch abgiebt, wenn die betreffende Luft an und für sich schon viel davon enthält. (Journ. de Pharm. et de Chimie. IV. Série. Tom. XXIII. pag. 427.). Dr. E. H.

Amerikanischer Blutegelhandel.

Nach Aussage amerikanischer Aerzte und Händler sind die dort in der Mississippigegend und Pennsylvanien vorkommenden einheimischen Egel zum medicinischen Gebrauch durchaus ungeeignet, da sie nur ausnahmsweise zum Saugen zu bringen sind. Daher bezieht Amerika seinen ganzen Blutegelbedarf aus Europa, vorab von Schweden. Die Thiere werden vor ihrer Reise nach der neuen Welt gut mit Blut gefüttert und bei ihrer Ankunft auf Rhode Island in grosse Reinigungsteiche gebracht, wo sie bis zum Aufbrauch des genossenen Blutes etwa ein Jahr lang verbleiben, um erst nach dieser Zeit als saugfähige Waare in den Detailhandel zu gelangen. (New Remedies. November 1876. pag. 324.). Dr. G. V.

Untersuchung des Kürbissaamen.

Nicolai Kopylow hat neuerdings den Kürbissaamen einer chemischen Untersuchung unterworfen und hat dabei die Arbeit von Dorner & Wolkowitsch, welche ein Glycosid gefunden hatten, der Prüfung unterzogen. Es hat sich dabei ergeben, dass die Saamen ein Glycosid nicht enthalten. Das Oel der Saamen besteht aus den Glyceriden von Palmitin-, Myristicin- und Oelsäure. Das durch Aether extrahirte Oel enthielt freie Fettsäure. (Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland. Jahrg. XV. pag. 513.).

Kürbiskerne als Bandwurmmittel.

Heckel hat die inneren Saamen des Kürbis und die vor dem Gebrauche gewöhnlich entfernten Saamenschaalen getrennt auf ihre Wirksamkeit zum oben angedeuteten Zwecke geprüft. Er kam zu dem Schluss, dass es besser ist, die Kürbiskerne als Wurmmittel mit ihrem Perisperm zu verwenden. (Journ. de Pharm. et de Chimie. IV. Série. Tom. XXIII. p. 450.). Dr. E. H.

Kürbissaamen, als Bandwurmmittel.

Nach F. Vigier's Erfahrungen ist den Schaalen der Kürbissaamen (Cucurb. maxima) nicht die Bandwurm abtreibende Wirkung zuzuschreiben, wie Heckel im Journal de Pharm. et Chimie berichtete.

Die geschälten Kürbissaamen fand er ebenso wirksam, wie die nicht geschälten und Schaalen allein in hinreichender Menge angewandt, geben nur unvollständige Resultate.

Er bereitete den Trank gewöhnlich nach folgender Vorschrift.

| Trockne | Kü | rbis | saa | ıme | n | | 60 | g. |
|----------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| Zucker | | | - | | | | 20 | |
| Pommer | anze | nbli | ith | env | vas | ser | 10 | - |
| Destill. | Was | ser | | | | | 160 | - |

Die Saamen werden mit dem Zucker gestossen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen durch ein enges Sieb gerieben. Das so erhaltene Pulver wird mit Wasser zur Emulsion angestossen und dann wie gewöhnlich mit einem Abführungsmittel gegeben. (Répertoire de Pharmacie. No. 14. Juillet 1876. p. 421.).

Bl.

Glycerin und salpetersaures Wismuth.

Squire hat gefunden, dass das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd sich ohne Zersetzung in Glycerin auflösen lässt und dass diese Lösung selbst eine gewisse Verdünnung in Wasser verträgt, ohne einen Niederschlag zu geben. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 333. Novbr. 1876. p. 389.).

Wismutholëat.

Angesichts des Mangels an einem für die äusserliche Anwendung geeigneten Wismuthpräparat sah sich Betty veranlasst, durch Erhitzen von Wismuthoxyd mit Oelsäure ein Wismutholëat herzustellen, welches sich zu genanntem Zwecke wohl eignet und ganz die äusseren Eigenschaften eines Pflasters zeigt. (Pharm. Journ. and Transactions. Decemb. 1876. pag. 470.). Dr. G. V.

Zur Prüfung des Copaivabalsams.

Dr. Mutter empfiehlt nachfolgend beschriebene Methode als wohlgeeignet, um eine Verfälschung des Copaivabalsams mit Ricinusöl und anderen fetten Oelen sogar quantitativ zu ermitteln.

Drei bis vier Gramm des zu prüfenden Balsams werden in ein trockenes Kölbchen gebracht und hierin mit 50 C.C. Alkohol und 5 g. Aetznatron auf dem Wasserbade verseift. Ist Alles gelost, so wird der Inhalt mit einer nicht zu kleinen Wassermenge in eine Schaale gespült und über einer schwachen Gasflamme bis auf 100 C.C. eingeengt. wird verdünnte Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung und dann wieder Natronlösung bis zur völligen Aufhellung zugefügt, damit so eine möglichst neutrale Lösung mit einem erheblichen Gehalte an Natriumsulfat resultire. Das Ganze wird jetzt im Wasserbade unter beständigem Rühren zur völligen Trockene gebracht und das zurückbleibende Pulver dreimal mit je 70 C.C. Aetherweingeist in einem verschlossenen Kolben ausgezogen. Der dabei verbleibende und auf einem Filter gesammelte Rückstand wird jetzt nur aus Natriumsulfat bestehen, wenn der Balsam frei war von fetten Oelen, sonst aber auch Natriumoleat enthalten. ihn in warmem Wasser lösen, mit Salzsäure ansäuern und kalt stellen. Bei reinem Balsam werden sich nur einige wenige bräunliche Harzflocken an der Oberfläche finden, eine ölige Schicht dagegen, wenn er mit fetten Oelen vermischt war. Geruch und Geschmack dieser Schicht zeigen schon, ob die Verfälschung mit Ricinusöl oder einem anderen stattgefunden hatte. Zur quantitativen Bestimmung fügt man jetzt zwei Gramm trockenes weisses Wachs zu und erhitzt das Ganze, bis das Wachs mit der Oelsäure zusammenschmilzt. Nach dem Erkalten hat man einen festen, leicht abzunehmenden Kuchen, an dessen Gewicht man nach dem sorgfältigen Trocknen nur das Gewicht des zugesetzten Wachses abzuziehen braucht, um die Menge der zugesetzten Verfälschung (New-Remedies, January 1877. pag. 11. from zu finden. the Analyst, 1876. 160.). Dr. G. V.

Haltbare Copaivaharz - Emulsion

bekommt man nach folgender Formel:

Res. copaivae 3j

Ol. amygdal. 38

Muc. gm. Arab. $3j\beta$ Liq. kali caust. 3β Ol. cinnam. gtt. vj Aquae 3vj.

Das Harz wird bei gelinder Wärme in dem Oel gelöst, dann fügt man die Kalilauge und unter fortwährendem Reiben den Gummischleim, schliesslich das Wasser hinzu. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 335. Novbr. 1876. p. 431.).

Nach Greenish erhält man gute Harzemulsionen, wenn man das Harz, Copaiva - oder Guajakharz, zunächst mit Milchzucker verreibt, dann unter fortwährendem Reiben etwas Spiritus, schliesslich das arabische Gummi und allmählig das Wasser zusetzt. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 332. Novbr. 1876. p. 369.). Wp.

Kaffeesyrup.

Zwei Unzen gröblich zerkleinerter gebrannter Kaffee werden im Verdrängungsapparat mit soviel Wasser ausgezogen, dass 16 Unzen Flüssigkeit gewonnen werden. Letztere giesst man nach und nach auf 28 Unzen Zucker, welcher sich in einem Trichter befindet, dessen Rohr unten durch einen Schwamm lose verstopft, oben aber mit einem Korke so lange verschlossen ist, bis der Zucker sich grösstentheils gelöst hat. Man nimmt dann den Kork weg und lässt die Flüssigkeit langsam durch den Schwamm ablaufen.

Dieser Syrup soll ein vortreffliches Geschmackscorrigens sein. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 335. Novbr. 1876. p. 432.).

Wp.

Ammoniakalisches Glycyrrhizin

benutzt Brown, um den bittern Geschmack des Chinins zu verdecken. Von diesem Glycyrrhizin werden 7,308 g. in einem halben Liter Syrup gelöst, und zu je 3,654 g. Flüssigkeit werden 6,090 Centig. schwefelsaures Chinin gegeben. Bei Darstellung des ammoniakalischen Glycyrrhizins muss chemisch reine Schwefelsäure zur Fällung benutzt werden, und bei der Darstellung der zusammengesetzten Liquiritia-

Mixtur muss ein Ueberschuss von Ammoniak vermieden werden. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 520.). R.

Ava oder Kava-Kava.

Die unter obigem Namen schon länger bekannte Wurzel ist in letzter Zeit in Frankreich wieder häufig und mit Erfolg gegen Gonorrhoe angewendet worden und hat damit die Aufmerksamkeit wieder auf sich gelenkt. Ihre Stammpflanze ist Piper methysticum, ein auf Viti, Tahiti, Hawai, den Gesellschafts - und Tongainseln viel gebauter etwa 2 Meter hoher Strauch mit 12 bis 24 Centimeter langen und beinahe eben so breiten Blättern, welche herzförmig und kurz zugespitzt sind. Die leichte, schwammige Wurzel findet sich in Exemplaren von 2 bis 4, ausnahmsweise bis zu 20 Pfund schwer, von welchem Gewicht beim Trocknen etwa die Hälfte ver-Sie ist aussen grau braun, innen gelblichweiss, im Centrum saftig und von anastomosirenden Gefässbündeln durchzogen. Ihr Geruch erinnert an die Blüthen von Syringa vulgaris und zugleich an den von Spiraea Ulmaria. Der Geschmack ist schwach stechend, wenig bitter und adstringirend, wobei die Speichelsecretion vermehrt wird. In der Regel wird die Wurzel in Form eines Infusum angewendet, welches gern genommen wird, und nicht, wie viele andere antigonorrhoeische Mittel, den Appetit verdirbt, sondern denselben erhöht. Die Wurzel enthält nach den Untersuchungen von Cuzent ein blassgelbes ätherisches Oel, zwei Procent eines sauren Harzes und etwa 1 Procent eines neutralen krystallirbaren Körpers, Kavahin oder Methysticin genannt. Dieses wird durch Chlorwasserstoffsäure erst roth, dann hellgelb, durch concentrirte Schwefelsäure anfangs violett, dann grün gefärbt. (New Remedies, New-York. Vol. V. No. X. Dr. G. V. pag. 294.).

Ava oder Kava-Kava.

Dieses neue Heilmittel wird auf den Inseln des stillen Oceans, besonders auf Viti, Tahiti, Hawaii, den Gesellschaftsund Freundschaftsinseln gebaut und ist dasselbe unter verschiedenen Namen bekannt. Es wird auf Viti "Yaquoru," auf Tahiti "Ava-Ava", auf Hawaii "Kawa" und auf den Marquesainseln "Kava" oder "Kava-Kava" genannt.

F. Th. Jordan giebt die Stammpflanze als Piper methysticum an, und beschreibt sie als eine 6 Fuss hohe Pflanze, mit $1-1^1/2$ Zoll dicken Aesten, ziemlich starken, 4 bis 8 Zoll langen und fast ebenso breiten, herzförmigen, oben etwas plötzlich zu einer kurzen, scharfen Spitze zulaufenden Blättern. Diese sind gestielt. Blattstiel gewohnlich 1 bis $1^1/2$ Zoll lang und gegen die Basis erweitert. Die Blattnerven fein behaart, Blattfläche mit zerstreuten Haaren besetzt, doch blos mit bewaffnetem Auge bemerkbar. Die 10 bis 12 Hauptnerven des Blattes laufen strahlenförmig vom Gipfel des Blattstieles aus, indem die 3 mittelsten derselben ungefähr 1/2 Zoll aufwärts von der Basis des Blattes sehr eng zu einander geschlossen sind.

Die starke, faserige Wurzel ist ziemlich leicht und von schwammiger Structur, frisch gewöhnlich 2 bis 4 Pfund wiegend. Beim Trocknen verliert sie die Hälfte ihres Gewichts, ist dann äusserlich graulich-braun und hat eine sehr dünne Rinde, nach deren Entfernung sich ein vollständiges Netzwerk von Holzgewebe zeigt, dessen Zwischenräume mit einer weichen gelblichweissen Cellularsubstanz gefüllt sind. Querschnitt zeigt eine Anzahl dichter Linien, welche strahlenförmig fast vom Mittelpunkte zur Peripherie verlaufen; die Theile des weichen Cellulargewebes, welches die Linien trennt, sind viel weiter, als die Linien selbst. Der mittlere Theil der Wurzel ist weich und zellig mit wenigen Holzbündeln, die untereinander anastomisirend und im rechten Winkel zu den Strahlenbündeln fortschreitend ein Netzwerk im Centrum des Querschnittes bilden. Der Geruch ist angenehm, nach Syringa vulg. oder Spiraea Ulmar., der Geschmack ist schwachbitterlich, stechend und vermehrt die Speichelabsonderung. Die Wurzel enthält nach M. Cuzent ein ätherisches hellgelbes Oel, 2 % scharfes Harz und ungefähr 1 % eines indifferenten krystallinischen Princips, Kavasin oder Methysticin. (Abbildung von Pflanz - und Wurzeltheilen beigegeben.) (Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland. Jahrg. XV. pag. 609.). C. Sch.

Gereinigtes Petroleum zur Bereitung von Tincturen und Lösungen,

welche zu äusseren Zwecken bestimmt sind, empfiehlt der Nützlichkeit und Billigkeit wegen, Masson.

Um 100,000 Thle. Petroleum zu reinigen und demselben einen angenehmen Geruch zu geben, werden 60 Thle. Schwefelsäure und 60 Thle. Salpetersäure mit 500 Thln. Alkohol von 93° langsam gemischt und nach Einwirkung einer Stunde mit Wasser tüchtig durcheinander geschüttelt. Nach 8 bis 10 stündiger Ruhe wird die obere Schicht, welche das desinficirte Petroleum ist, abgelassen und kann die andere Schicht zur Reinigung schwerer Mineralöle weiter angewendet werden. Diese werden einfach damit geschüttelt, wiederholt mit Kalkwasser behandelt und finden getrennt, als Maschinenöle, gute Verwendung.

Verf. berechnet die Summe, welche in den Apotheken Frankreichs jährlich für Spiritus, welcher allein zu äusserlichen Arzneimitteln verwendet wurde, ausgegeben wurde, an 2 Millionen Francs und glaubt, dass das gereinigte Petroleum in therapeutischer Hinsicht den Spiritus ersetzen kann, indem an 1,400,000 Francs gespart werden würden. (Repert. de Ph. No. 24. Dechr. 1876. p. 742.). Bl.

Ueber die Verwendung des Petroleum-Benzins in der Pharmacie

schreibt L. Wolff:

Verschiedene Untersucher haben mit Petroleum - Benzin experimentirt und wiederholt empfohlen, dasselbe statt des viel theurern Aethers zur Darstellung von Oelharzen anzu-Obgleich es Fette, Wachs und ätherische Oele mit Leichtigkeit löst, so vermag es doch nicht Harze und die wirksamen Bestandtheile in Lösung zu bringen, welche den Hauptwerth der Oelharze bilden. Behandelt man Ingwer mit Benzin, so erhält man zwar ein Oel, das die Riechstoffe des Ingwers, aber nichts von dem scharf schmeckenden Harze enthält, das medicinisch den Ingwer so werthvoll macht, und das nach der Behandlung mit Benzin leicht von Aether und Alkohol aufgenommen wird. Buchublätter geben an Benzin eine ölige Substanz ab, die zwar den specifischen Geruch der Blätter, aber nicht ihre diuretischen Wirkungen hat. Cubeben geben an Benzin das fette und ätherische Oel ab, aber Benzin zieht aus Cubeben keine Cubebensäure aus, aus schwarzem Pfeffer kein Piperin, aus Zittwersaamen kein Harz und kein Santonin. Alle diese Substanzen werden aber durch Benzin an ihren Oelen erschöpft und bleiben geruchlos, anscheinend trocken und als Pulver zurück, geben aber an Alkokol, Aether und Chloroform leicht ihre Harze ab, so dass damit eine

Methode geboten ist, Harze getrennt von Wachs, Fetten und ätherischen Oelen zu erhalten.

Diese ausserordentliche Fähigkeit des Benzins, ätherische Oele zu lösen, weist ihm einen wichtigen Platz in der Pharmacie an, und aus Zimmt, Gewürznelken u. a. Droguen durch Benzin extrahirte Oele sind wenn nicht vorzüglicher, aber sicher nicht schlechter als die durch Destillation erhaltenen, wenn man ihren Werth allein nach der Stärke ihres Geruchs abschätzt.

Die durch Benzin und seine nachherige Verdunstung erhaltenen Oele sind mit Wachs und fetten Oelen in gewissem Grade vermengt, doch kann durch Lösen in Alkohol die Reinigung vorgenommen werden, dann wird filtrirt, und entweder der Alkohol durch Verdunsten im Wasserbade entfernt oder besser noch, indem man die filtrirte alkoholische Lösung mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, wobei das Oel je nach seiner specifischen Schwere entweder in die Höhe steigt oder zu Boden sinkt.

Die so auf kaltem Wege dargestellten Oele riechen viel aromatischer als die destillirten. Die Methode ist werthvoll für Apotheker, die verlangte Oele im Handel vielleicht nicht vorfinden oder zu deren Destillation keine Einrichtung haben, zugleich kann so die quantitative Oelmenge einer Drogue

leicht ermittelt werden.

Reines Petersilienöl kann durch Benzin nicht abgeschieden werden, da es noch eine andere ölige Substanz, das Apiol, enthält, das in Benzin und auch in Alkohol löslich ist.

Das meiste Petersilienöl des Handels ist nichts mehr als ein Oelharz aus Petersiliensaamen, denn es ist grün, in Alkohol schwer löslich und erstarrt im Winter, alles Eigenschaften, die echtes Apiol nicht besitzt. Apiol ist in den letzten Jahren viel in Gebrauch gekommen als ein treffliches, die Menstruation beförderndes Mittel und als dem Chinin fast gleichstehendes Fiebermittel, aber sein hoher Preis und die Umständlichkeit seiner Darstellung nach der Methode von Joret & Homolle verhindern seine allgemeine Einführung.

Wird Petersiliensaamen mit Benzin erschöpft und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so resultirt ein Gemenge von fettem Oel, Wachs und Apiol. Durch wiederholtes Waschen mit starkem Alhohol kann das Apiol abgeschieden werden, das beim Abdampfen im Wasserbade in gelinder Wärme zurückbleibt; zugleich ist die Herstellung eine billige. Es dadurch zu vertheuern, dass es in Capseln

gegeben wird, ist überflüssig, da es in Pfeffermünzöl oder in

Emulsion gegeben werden kann.

Die fetten Oele sind bei Darstellung von Präparaten oft sehr im Wege, so namentlich bei Extract. Strychni spirituos. Die mit Benzin erschöpfte Nux vomica giebt eine grosse Menge klares fettes Oel, das bei Wintertemperatur erstarrt; wird nun das hinterbleibende Pulver wie vorgeschrieben mit Alkohol behandelt, so erhält man ein Extract, das sich ohne Schwierigkeit zur Trockne bringen lässt. Um sicher zu gehen, dass durch das Benzin nicht etwas Strychnin oder Brucin verloren wird, soll das erhaltene Oel wiederholt mit Alkohol geschüttelt werden, bis kein bitterer Geschmack mehr wahrzunehmen ist. Dann werden die Waschflüssigkeiten dem Extract im Verlaufe des Eindunstens zugesetzt.

Auch reine Oelsäure kann mit Hilfe des Benzins auf

folgende Weise dargestellt werden:

Süsses Mandelöl wird mit Aetzkali verseift, die Seife mit Weinsäure zersetzt und mit heissem Wasser gewaschen, um das doppelt weinsaure Kali von dem Gemenge von Oelsäure und Palmitinsäure zu trennen. Diese Säuren werden mit Bleiglätte verbunden zu oleo-palmitinsaurem Bleioxyd, aus welchem Benzin das ölsaure Salz aufnimmt und das palmitinsaure ungelöst lässt. Aus der Benzinlösung wird das Blei durch verdünnte Salzsäure gefällt, und beim Verdampfen des Benzins hinterbleibt Oelsäure hinlänglich rein für pharmaceutische Zwecke, die mit gelbem und rothem Quecksilberoxyd klare und permanente Lösungen bis zu 30 Procent, wenn nöthig, giebt.

Da die rohe Oelsäure im Handel ziemlich billig ist, so kann sie durch Verbinden mit Bleiglätte und weitere Behand-

lung, wie angegeben, gereinigt werden.

Zur Darstellung reiner Oelsäure ist vielleicht das einfachste Mittel, das officinelle Bleipflaster in Benzin zu lösen und durch Ausfällen des Bleies mittelst verdünnter Salzsäure

die Oelsäure zu trennen.

Maisch hat mit Petroleum-Benzin Styracin dargestellt, Harrison neben Styracin auch Zimmtsäure, Wallace Procter die krystallinische Substanz aus Magnolia tripetala. Ferner ist Petroleum-Benzin ein gutes Lösungsmittel für Monobromcampher und für andere krystallinische Stoffe, die daraus schöne Krystalle ergeben. Remington nimmt an, dass bei nicht gut rectificirtem Benzin in den betreffenden Präparaten ein Geruch nach Kerosen hinterbleiben könne. Dagegen hat Pile mit Gasolin verschiedene Oelharze dar-

gestellt, ohne einen hinterbleibenden Geruch wahrzunehmen. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLIX. 4. Ser. Vol. VII. 1877. pag. 1—4 und pag. 40.)

R.

Zu Vanille-Essenz

giebt Chas. Becker folgende Vorschrift: Man nimmt 2,3385 Hektog. Vanilleschoten und 21,0470 Hektog. zerschlagenen Hutzucker. Die Vanille wird zerkleinert und mit dem Zucker allmählig in einem Steingutmörser zu grobem Pulver zerrieben, das leicht durch ein Sieb von 20 Maschen pro 3 Centimeter geht. Dieses Pulver wird in einen cylindrischen Glas-Percolator gebracht und ganz langsam mit verdünntem Alkohol bis zu 8 Liter Percolat erschöpft. Zuerst fliesst ein dunkler Syrup ab, bei guter Arbeit ist das zuletzt Abfliessende von Vanillegeruch und Vanillegeschmack völlig frei. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 343.).

Phosphorpillen.

Man erhitzt nach Haffenden im Wasserbade ein Gemisch von Phosphor mit Gummischleim und mischt, wenn ersterer geschmolzen ist, sorgfältig mit dem letztern. Es entsteht eine Art Emulsion, der man noch warm die übrigen vorgeschriebenen Pulver mittelst eines Spatels einmischt. Nach dem Erkalten lässt sich die Masse im Mörser weiter verarbeiten und formen. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 326. Septbr. 1876. p. 253.). Wp.

Bromwasserstoffsaures Chinin zu subcutanen Injectionen.

Das Chininbromid des Handels ist nicht löslich genug, um zu subcutanem Gebrauche eine concentrirte Lösung zu geben. Auf Ansuchen von Professor Howard unternahm William Silver Thompson Versuche, eine Lösung darzustellen, die 24,36 Centig. in 20 Tropfen oder 5,846 g. in 29,232 g. enthielt. Er benutzte zunächst die Reaction zwischen schwefelsaurem Chinin und Bromcalcium, wurde dadurch aber nicht befriedigt und kam zu dem folgenden Verfahren:

Man löst 5,846 g. schwefelsaures Chinin in 1,1692 Hektog. destillirtem Wasser unter Zusatz der erforderlichen verdünnten Schwefelsäure. 150 Tropfen wässriges Ammoniak werden anderseits mit 1,1692 Hektog. destillirtem Wasser gemischt, diese Mischung wird unter beständigem Rühren der Chininlösung zugefügt, und das Ganze auf ein Mousselinfilter gebracht. Die ablaufende Flüssigkeit wird geprüft und, wenn Chinin vorhanden ist, wird ein wenig mehr Ammoniak zugesetzt und das Filtrat auf das Filter zurückgegeben.

Wenn das Chinin gesammelt ist, wird es mit destillirtem Wasser gewaschen, das noch feuchte Magma in eine tarirte Abdampfschaale gebracht und grade so viel Bromwasserstoffsäure allmählig zugesetzt, als zur Lösung erforderlich ist. Die Lösung wird im Wasserbad bis zur transparenten Masse eingedampft, das Gewicht des erhaltenen bromwasserstoffsauren Chinins kann man nun bestimmen, während zu gleicher Zeit ein Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure ausgetrieben ist.

Endlich löst man die Masse in der hinlänglichen Menge destillirtem Wasser, so dass jede 3,654 g. Flüssigkeit 73,08 Centig. enthalten. Die resultirende Lösung wird etwas über 29,232 g. betragen. (American Journal of Pharmacy. Vol. XL VIII. 4. Série. Vol. VI. 1876. pag. 293.). R.

Bereitung der Salicylsäure-Watte.

Zur Darstellung dieses neuen sehr beliebten Verbandmittels empfiehlt E. Rennard folgendes Verfahren. Behufs Darstellung der 10% Watte werden 2 Thle. Salicylsäure in 15 Thln. Weingeist von 80% gelöst und mit 35 Thln. Wasser von 25 bis 30% C. verdünnt. In diese Mischung werden 10 Thle. gute, weisse, gereinigte und mit Natronbicarbonat vollständig entfettete Watte getaucht und dann getrocknet. Wird die rothe Farbe der käuflichen Watte gewünscht und soll der Spiritus nicht verloren gehen, so löst man die Säure blos in Spiritus und destillirt denselben aus der Destillirblase ab, wodurch beides erzielt wird.

Auf dieselbe Weise, nur mit entsprechend weniger Säure wird die 4% Watte, sowie auch die Salicylsäure Jute hergestellt. Um das Stäuben zu verhüten wurden 10-20% Glycerin zugefügt. (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland. Jahrg. XV. pag. 33.).

Neue im Handel vorkommende Sorte von Lakritzensaft.

A. Peltz untersuchte eine als italienische Waare bezeichnete Sorte Lakritzen, welche eine unförmliche Masse bildete, sich mit dem Messer schneiden liess, ein mattglänzendes Aussehen und einen rein süssen nicht angebrannten Geschmack hatte. Sie lieferte 75 %0 eines bei 90 getrockneten Extractes. Der Rückstand enthält Stärke. Das Extract enthält = 15 %0 Glycyrrhizin und 10 %0 Zucker.

Folgende Tabelle giebt den Unterschied der verschiedenen Sorten:

| Sorte von Lakritzen. | Feuchtig- keit. | Trocknes Extract. | Glycyr- rhizin. | Stärke- mehl. | Zucker. |
|-------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|------------------|----------------------|
| Anylicus | 1,2 % | 38 % | 2,44 % | 27,10 % | 13 % |
| Calabrin | 2,0 | 47 | 1,33 | 35,50 | 11 |
| Bayonne | 3,7 | 48 | 2,19 | 35,10 | 14 |
| Astrachan | 7,3 | 50 | 18,14 | 1.33 | 12 |
| Hispania | 4,12 | 55 | 3,15 | 8,85 | 14 |
| Kasan | 4,5 | 57 | 14.74 | 2,62 | 14 |
| Sicilia | 4,1 | 60,5 | 4,67 | 5,00 | 16 |
| Baracco | 3,7 | 67,5 | 4,95 | 13,12 | 15 |
| Morea | _ | 79 | 11,88 | 5,33 | 16 |
| Italienische | 14,0 | 75 | 15,00 | 2,5 | 10 |
| (Pharmaceut. | Zeitschrij | ft für Ri | ussland. | Jahrg. XV. | p. 257.). C. Sch. |

Ferrum oxydatum phosphoricum cum Natro citrico.

J. Martenson hat die von Creuse schon früher empfohlenen Eisendoppelsalze einer näheren Prüfung unterworfen und dabei sein Augenmerk auf die Verbindung des Eisenphosphats mit Natroncitrat gewendet. Er stellt dieses Präparat dar, indem er frisch gefälltes Eisenoxydphosphat mit der nöthigen Menge Citronensäure erwärmt, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Trockne verdunstet.

Es ist eine hell olivengrüne in Wasser lösliche Verbindung, die lufttrocken einige Procente Feuchtigkeit enthält, doch nicht hygroskopisch ist. Beim Eindampfen hinterbleibt eine rissige, leicht abspringende, glänzende, bröcklige Masse, die keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Die schwach saure Lösung ist grün, die schwach alkalische braun. Die alkalische Lösung färbt sich mit Zucker am Licht und beim

Erhitzen dunkel, wobei starke Flockenbildung eintritt. Aehnlich verhält sich Alkohol. Ammoniak, doppeltkohlensaure und kohlensaure Alkalien geben keine Niederschläge; Aetzalkalien, Kalk- und Barytwasser fällen das Eisenoxyd, besonders in der Wärme vollständig. Schwefelammonium giebt sofort FeS, Ferrocyankalium Berlinerblau. Ferrideyankalium giebt keine Reaction; Galläpfeltinctur giebt tiefviolette Färbung. Der Geschmack ist schwach salzig. Es ist räthlich, ein Salz mit 25 % Eisenoxyd darzustellen. Die eigentliche Verbindung hat 27,9 % Fe²O³, welches der Formel 2(FePO⁴) + (C⁶H⁵Na³O⁷) entspricht. (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland. Jahrg. XV. pag. 289.). C. Sch.

Glycerin verhindert die Reaction der China auf Eisensalze.

Wird Jodeisen in Chinasyrup oder Wein gelöst, was in der Therapie häufig vorkommt, so tritt eine Zersetzung ein; die Flüssigkeit wird trübe und nach einiger Zeit scheidet sich ein schwarzer Bodensatz ab, welcher das Eisen als Tanuat enthält. Beide Arzneistoffe lassen sich nach Catillon unzersetzt vermischen, wenn das alkoholische Chinaextract anstatt in Alkohol, Wasser und Wein in reinem Glycerin gelöst und dann das in Glycerin gelöste Eisenjodür zugesetzt wird. Die Flüssigkeit ist und bleibt klar und hat die Chinafarbe. (Répertoire de Pharmacie. No. 11. Juin 1876. p. 321.).

Olivenrinde als Fiebermittel; Oliverin.

Die günstigen Resultate, welche bei Gebrauch der Olivenrinde beim Wechselfieber von mehreren Aerzten erhalten wurden, veranlassten Thibon, das wirksame Princip zu isoliren.

Sein Verfahren war folgendes:

Olivenrinde wird mit Wasser so lange ausgekocht, bis sie alle Bitterkeit verloren hat. Das Decoct, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, wird mit starkem Alkohol vermischt, um alle Gummistoffe etc. zu fällen. Dem Filtrat werden einige Tropfen Oxalsäure zugesetzt, jedoch jeder Ueberschuss vermieden, und der dadurch entstandene Niederschlag abermals abfiltrirt. Aus diesem Filtrat scheidet sich das Oliverin nach einiger Zeit Ruhe bei langsamer Verdunstung am Boden ab,

welches gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen wurde. Es ist körnig, gelb und hat etwas Geruch. Wenn es kein Alkaloïd ist, so ist es doch nach seinen Versuchen der wirksame Stoff der Olivenrinde, welcher bei Wechselfieber in Gaben von 10—30 Centig. gegeben wurde. (Répertoire de Pharmacie. No. 18. Septbr. 1876. p. 558.). Bl.

Vergleichende Prüfung über die Färbekraft einiger künstlicher und natürlicher Farbstoffe.

Th. Köpfer macerirte sämmtliche Farbstoffe mit Spirit. dilut., filtrirte nach dem Lösen und stellt folgende Tabelle auf:

I. Reihe: gelb, gelb-orange, orange-roth.

| Natürliche Färbemittel. | Uebereinstimmende Stärke der Färbung. |
|-----------------------------------|--|
| Saflor (Ausgangspunkt) | 1:150 |
| Rad. Curcumae | 1:200 |
| Gummi Gutti | 1:200 |
| Orlean | 1:250 |
| Safran | 1:700 |
| Künstliche Farbstoffe. | |
| Picrinsäure | 1: 1,000 |
| Martiusgelb (Naphthalinder | |
| Hexanitrodiphenylamin | 1:14,000 |
| Alizarin (aus Anthracen) | 1:18,000 |
| II. Reihe: roth und | purpurroth. |
| Natürliche Färbemittel. | |
| Sandelholz (Ausgangspunkt | 1:100 |
| Coccionella ` | 1:350 |
| Campecheholzextract | 1:550 |
| Künstliche Farbstoffe. | |
| Purpurin (Anthracenderivat | 1:1,000 |
| Corallin (Phenolfarbstoff) | 1:2,500 |
| Safranin (Toluidinderivat) | 1:2,500 |
| Naphthalinrosa | 1:4000 |
| Fuchsin (Rosanilinsalz) | 1:6,500 |
| (Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. | Jahrg. XIV. pag. 191.). C. Sch. |

C. Bücherschau.

Deutsche Revue über das gesammte nationale Leben der Gegenwart. — Unter ständiger Mitwirkung von Prof. Dr. Birnbaum (Leipzig), Geh.-Rath Prof. Dr. Bluntschli (Heidelberg), Dr. H. Bresslau (Berlin), Prof. Dr. Carriere (München), Prof. Dr. Felix Dahn (Königsberg i. Preussen), Prof. Dr. Gareis (Giessen), Prof. Dr. Huber (München), Prof. Dr. Kirchhoff (Halle a. S.), Dr. J. Landgraf (Stuttgart), Prof. Dr. Laspeyres (Giessen), Dr. Max Schasler (Berlin), Geh.-Rath Prof. Dr. v. Schulte (Bonn), Prof. Dr. Seitz (München), Carus Sterne [Dr. Ernst Krause] (Berlin), Adolf Strodtmann (Berlin), herausgegeben von Richard Fleischer. — Jahrgang I., Heft 1. — Berlin, 1877. Carl Habel. —

Das erste Heft dieser neuen Zeitschrift liegt uns als Probenummer vor, deren Vielseitigkeit schon aus dem blossen Inhaltsverzeichniss der vortrefflich abgefassten Berichte hervorleuchtet. Dieselben verbreiten sich in allgemein verständlicher Darstellungsweise über folgende Gebiete:

a) Oeffentliches Leben. Politik (H. B. Oppenheim), Natio-nalökonomie und Statistik (E. Laspeyres), Handel, Gewerbe und Industrie (Josef Landgraf), Landwirthschaft (K. Birnbaum). — b) Wissenschaft, Kunst und Literatur. — Staats- und Rechtswissenschaft (C. Gareis), Geschichte (H. Bresslau), Geographie (A. Kirchhoff), Philosophie (M. Carriere), Medicin und Gesundheitspflege (F. Seitz), Naturwissenschaft (Carus Sterne), Kunst (M. Schasler), Literatur (A. Strodtmann). - c) Feuilleton. -Die Schutzheiligen. - Mittelalterliche Novellette, von E. v. Bauernfeld. - Professor Hydra. - Ein Charakterbild aus Oesterreich, von Karl Emil Franzos. - Die Meteorologie im Dienste der Landwirthschaft von J. van Bebber. - Fehde-Gang und Rechts-Gang der Germanen, von Felix Dahn. - Wenn die "deutsche Revue" ihrem Programm stets treu bleibt und, wie dies in dem 1. Hefte durchgehends der Fall ist, nur bewährte Autoritäten für jedes einzelne Fach auswählt, so wird sie als ein wahrhaft nationales Organ bald einen hervorragenden Platz in der Literatur einnehmen und sich die weiteste Verbreitung sichern. - Die deutsche Revue wird zweimal monatlich im Umfange von ca. 3 Bogen Lexikon-Octav erscheinen, zu dem Preise von 4 Mark 50 Pf. pro Quartal. -

Geisa, im Juni 1877.

Die Medicinal-Gesetzgebung des deutschen Reichs und seiner Einzelstaaten. Zusammengestellt von Dr. G. M. Kletke. 2. Band. Berlin, 1877, bei Eugen Grosser.

Als Band II umfasst derselbe die Gesetze und Verordnungen des Jahres 1876; dieselben sind geschickt zusammengestellt und es wird die Orientirung durch ein chronologisches Register und ein alphabetisches Inhaltsverzeichniss (welch letzteres sich auch auf den ersten Band bezieht) sehr erleichtert. Das Werk wird durch seine Reichhaltigkeit vorzugsweise den Medicinal-Beamten und Aerzten von Nutzen sein, wenn gleich auch alle die Apotheker speciell betreffenden Circulare, Verordnungen, Verfügungen, Bekanntmachungen, Entschliessungen, Erlasse u. s. w. Aufnahme gefunden haben, womit es auch Diesen ein bequemes Nachschlagebuch bietet.

Dresden.

G. Hofmann.

Yearbook of Pharmacy comprising abstracts of papers relating to Pharmacy, Materia medica and Chemistry contributed to British and foreign journals, from 1. July 1875—30. June 1876, with the Transactions of the British Pharmaceutical conference at the 13. annual meeting, held in Glasgow, Septbr. 1876. London: J. & A. Churchill.

Die British Pharmaceutical Conference hielt ihre 13. Generalversammlung vom 4.-7. Septbr. vor. Jahres, unter Präsidentschaft des Prof. Redwood in Glasgow ab. Nach Erledigung geschäftlicher Formalitäten, Rechnungslegung etc. hielt der Präsident seine feierliche Anrede, in welcher er die Obliegenheiten des ärztlichen und pharmaceutischen Berufes scharf begrenzte, die Apotheker vor Selbstdispensiren und Curpfuschen warnte und sie auf das grosse und interessante Feld verwies, welches sie im Dienste der leidenden Menschen, zugleich aber in ihrem eigenen Nutzen beackern möchten. Er erblicke in der synthetischen Herstellung der Alkaloide resp. Arzneistoffe, sowie in der beliebigen Verwendung des Stickstoffes zur directen Bildung von Nahrungsmitteln das höchste Ziel pharmaceutischer Studien; nicht minder wichtig sei das Studium der antiseptischen und desinficirenden Körper, besonders aber derjenigen, gegen welche jene angewendet würden. Der Wunsch, eine allgemein verständliche Nomenclatur, auch für galenische Mittel, anzustreben, beschloss die, mit grossem Beifall aufgenommene, lange Rede.

Die zur Vorlesung resp. zur Discussion kommenden Vorträge behandelten folgende Themen: Flüssiges Pareiraextract (Procter); über den Crocusfarbstoff (Stoddart); Verschiedenheit der Opiumpräparate (Dott); Prüfung des Opium auf Morphiumgehalt (Cleaver); Notiz über Opiumprünung (Procter); neue Derivate von Opiumalkaloïden (Wright); Gegenwart freier Essigsäure im Opium (Brown); neues Bindemittel für Pillenmassen (Welborn); Bereitung und Aufbewahrung von Phosphorpillen (Haffenden); Pilocarpinsalze (Gerrard); über Aconitalkaloïde (Wright); Princip von Capsicum annuum (Treesh); über Oxydation ätherischer Oele (Kingzett); therapeutischer Werth des Aloïn (Tilden); Löslichkeit der Chinaalkaloïde in Glycerin (Andrews); Salbeiöl (Muir); Benzoësäure aus Wollfett (Taylor); neue Form von Span. Fliegenpflaster (Gerrard); Lösung von

Chinin und Eisen (Brown); Chemie des Epheu (Davies und Hutchinson); antiseptische Wirkung der Salicylsäure (Hunter); Natriumsalicylat und Sulfosalicylat (Williams); über Filtrirpapier (Greenish); Bedingung, unter welcher Salicylsäure ausgeschieden wird (Benger); Stärke der Brechnusstinctur (Siebold); Sulphur praecipitatum (Siebold); Peccoblüthen oder Theeblätter? (Groves).

Von weiteren Verhandlungen ist zu berichten, dass das Honorar für den Redacteur der Jahrbücher (Prof. Attfield) von 100 auf 150 L. S. erhöht wurde; Präsident für das nächste Jahr blieb Prof. Redwood; als

Versammlungsort wurde Plymouth auserkoren.

In der Einleitung zum Jahrbuche, welches die, allen namhaften Fachjournalen des In- und Auslandes excerpirten Neuigkeiten des verflossenen Jahres in übersichtlicher Ordnung enthält, wird der Haupterscheinungen besonders gedacht. Die bestätigte Nützlichkeit der Salicylsäure wird hervorgehoben. - Ferner wird mitgetheilt, dass, sowie sich beim Ersetzen des Natriumcarbolates in einem Kohlensäurestrome das Salicylat bildet, aus Kaliumcarbolat unter denselben Verhältnissen Paraoxybenzoat entstehe; diese Säure lässt sich in Protocatechinsäure und diese leicht wieder in Dimethylprotocatechusäure überführen; letztere mit Salzsäure in verschlossener Röhre erhitzt, bildet Monomethyl-Protocatechu (V an ille-) säure; bei der trockenen Destillation des Calciumvanillates (nebst Formiat) entsteht Guajacol und Vanillin, welches letztere getrennt und gereinigt werden kann. - Sonnenschein's Mittheilung, betr. die Ueberführung des Brucin in Strychnin, wird auf Grund nachgemachter Versuche als irrig bezeichnet und dabei gewarnt, derartige Mittheilungen, bevor solche nicht mehrfach bestätigt worden sind, für sich zu registriren. - de Vrij's Mittheilung über Fällung von Chinin mittelst weingeistiger Chinioïdinjodosulfatlösung (amorphes Chininsulfat). — Wright's Entdeckung des Oxynarcotins als neuer Base, und Bezeichnung des Opianin als identisch mit Narcotin. — Brown's Mittheilung, dass im Aconit. Napellus nur eine krystallinische, physiologisch wirksame Base von der Zusammensetzung C33 H43 NO12 vorhanden sei. - Stolba's Empfehlung des Borofluorid-Natrium als Reagens auf Kaliumsalze. - Markoë's neue Methode der Phosphorsäurebereitung wird als gut, aber gefährlich bezeichnet. - Davy's Vorschlag, anstatt des oft mit Arsen verunreinigten Zink und Schwefelsäure sich des Natriumamalgams im Marsh'schen Apparat zu bedienen. - Neue Methode zur Bestimmung der Nitrate im Wasser von Nicholson und Hoffmann. - Allen's Butterprüfung, sowie Redwood's Mittheilungen über den Schmelzpunkt etc. Von neuen Droguen werden u. a. angeführt Chondodendron tomentosum (J. Mass); Gelsemium sempervirens und Damiana, (Aphrodisiacum, Blätter von Haplopappus discoideus); Raiz del Indico (eine Polygonumwurzel) und Eriodyction Californicum (Schwindsuchtsmittel, alle drei von Holmes beschrieben); Cassia occidentalis (Saamen als Caffeesurrogat); Ditarinde (von Echites scholaris; Jobst und Hesse); Savignac wünscht, dass die, an Oel und Gerbstoff reichen Blätter der Myrtus communis pharmacologisch geprüft werden möchten; Vaseline und Cosmoline werden als Mischungen von Parafinen bezeichnet. - Den Schluss bilden galenische Präparate der Engl. Pharmacie.

Die Originalabhandlungen, von welchen einige auszugsweise im andern Theil des Archives erscheinen sollen, zeichnen sich durch Inhalt und Gründlichkeit vor den im vorigen Jahrbuch enthaltenen vortheilhaft aus.

Die Ausstattung des Buches ist die altbekannte.

Thirteenth annual report of the Alumni Association, with the exercises of the 56the Commencement of the Philadelphia College of Pharmacy. Philadelphia 1877.

Die Eröffnung eines neuen Curses des "College of Pharmacie" fand unter grosser Feierlichkeit am 15. März vor. Jahres statt. Der Bericht hierüber enthält eine einleitende Festschrift von Prof. John Maisch, welcher in gedrängter Uebersicht auf die hervorragendsten Stücke der Weltausstellung aufmerksam macht, welche vorzugsweise als Studienobjecte für die Studirenden der Pharmacie qualificirt erscheinen. - Mr. Wiegand hielt die Begrüssungsrede an das, aus Damen und Herren bestehende Auditorium, in welcher er gleichzeitig die jungen Studenten auf die Wichtigkeit ihres Berufs aufmerksam macht und sie ermahnt, ihren grossen Vorbildern, die er anführt, nachzustreben. Präs. G. W. Kennedy eröffnet die Sitzung mit allgemeinen Mittheilungen über Wesen und Zweck des Colleges und begrüsst sodann diejenigen (87), welche die höhere Prüfung bestanden haben und somit in die Association eintreten. Sodann erfolgt eine Vertheilung von Preisen an diejenigen, welche in einzelnen oder allen Branchen Hervorragendes geleistet haben. Endlich folgt ein rein geschäftlicher Bericht des Präsidenten. Am folgenden Abend versammelten sich unter Vortritt der Professoren, unter den Klängen der Musik, im Saale der Musikacademie, die neu Graduirten, deren Namen, nebst Themen für ihre grösseren schriftlichen Arbeiten, aufgeführt sind, und wurden hier mit der Mahnung, ihre Alma mater und deren guten Ruf niemals zu vergessen, feierlich entlassen.

Elsner.

The People viz Daniel Schrumpf. Misdemeanor. Adulteration of Milk. Argument of W. P. Prentice. New-York, John F. Trow & Son.

Ein Gutachten, welches bei Gelegenheit der Verurtheilung eines, wegen Milchverfälschung öffentlich Angeklagten dem Gerichtshofe von New-York in einer, im Decbr. vor. Jahres abgehaltenen Sitzung vorgelegt worden war, und dessen Quintessenz in der Behauptung liegt, dass unverfälschte und gesunde Milch ein spec. Gew. von 1,029—1,0348 bei 60° Fahrenheit haben müsse und zugleich in Vorschlag bringt, ein Gesetz zu erlassen, welches jeden Milchverkäufer zwingt, ein Lactometer bei sich zu führen, welches derart construirt ist, dass der Raum von dem Punkte, welcher das Gewicht von dest. Wasser = 1,000 bis zu dem Punkte, welcher ein spec. Gew. von 1,0348 anzeigt, in 120 Theile getheilt wäre; ein solches Lactometer würde in eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,029 genau bis zu 100° einsinken und Milch, welche eine derartige Mindestdichtigkeit nicht besässe, solle unter allen Umständen verworfen.

Berichtigung.

S. 48. Z. 14 dieses Bandes v. oben muss es heissen 200 Thle. Citronensaure statt 100.

ARCHIV DER PHARMACIE.

9. Band, 4. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Luftheizung und Kohlenoxydvergiftung.

Von Professor Dr. Alex. Müller, Berlin.

Im Laufe der letzten vierzig Jahre haben die Luftheizungsanlagen nach Zahl und Grösse bedeutend zugenommen und
zwar nicht nur, wo es um Billigkeit der Erwärmung sich
handelte, sondern auch in reich dotirten Krankenhäusern und
in Palästen. Das System der Luftheizung hat von Anfang an
heftige Gegner gehabt; es hat deren heut noch in Fülle.
Zweifelsohne ist manche Anlage mit grossen Mängeln behaftet
gewesen und ebenso zweifellos ist es, dass manche Anlage
unverständig benutzt wird — im grossen Ganzen muss man
nach der Logik der Thatsachen schliessen, dass die Luftheizung die an sie gestellten Forderungen erfüllt, dass ihre
Existenzberechtigung nicht in Frage gestellt werden darf,
sondern dass es nur darauf ankommt, die einzelnen ihr anhaftenden Fehler zu erkennen und zu beseitigen.

Sehr häufig wird der Luftheizung vorgeworfen, dass sie ungesund sei; sie kann es sein, wie jede andere Heizung, sie braucht es aber principiell nicht mehr und kaum so sehr zu sein, wenn man künstliche Erwärmung überhaupt nicht für unnatürlich erklären will. Es möchte nicht leicht sein, irgend einen Fehler der Luftheizung anzugeben, dessen Beseitigung technisch besonders schwierig ist.

In neuerer Zeit wird lebhaft die Möglichkeit der Kohlenoxydvergiftung durch Luftheizung besprochen. Obwohl unseres Wissens bis jetzt noch nicht ein einziger Fall derartiger Vergiftung constatirt worden ist, so ist diese Frage doch eine so ernste, dass ihre gründliche Beantwortung als eine dringende Aufgabe der Gesundheitspflege gelten muss, um so mehr, als leider die Zahl der Kohlenoxydvergiftungen bei anderen Heizvorrichtungen in Berlin eine geradezu schreckenerregende ist.

Das Kohlenoxyd im reinen Zustand ist eine farb- und geruchlose Luftart und in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich dem Stickstoffgas, welches zu 4 Fünftheilen neben 1 Fünftel Sauerstoff die atmosphärische Luft bildet. Während der Kohlenstoff schwach glimmender Holzkohlen bei ungehindertem Luftzutritt zu Kohlensäure verbrennt und als solche, unter Hinterlassung der Asche, in die Luft sich verflüchtigt, entsteht das Kohlenoxydgas, wenn ein kohlehaltiges Brennmaterial bei starker Glühhitze nicht genug Sauerstoff findet, desshalb besonders leicht aus harten Coaks, welcher immer sehr heiss gehalten werden müssen, wenn sie nicht auslöschen sollen, während leichte Holzkohle (Zunder, verkohlter Lampendocht u. s. w.) fast bis herab zu Dunkelrothgluth fortglimmt. Wie fertige Coaks verhält sich ausgebrannte Steinkohle. weniger dichte Braunkohle lässt auch weniger leicht Kohlenoxyd entstehen; noch weniger der noch lockrere Torf. Torfheizung weiss man von Erstickungen durch "Kohlendunst" nichts, z. B. in Holland.

Glühheisses Kohlenoxyd verbrennt an der Luft mit blassblauer Flamme zu Kohlensäure, wie man solches an einem Haufen lebhaft glühender Holzkohlen bemerkt z. B. bei Schmie defeuer oder in einem mit Holz geheizten Kachelofen unmittelbar nach dem Erlöschen des Flammenfeuers. Bei offenem Coaksfeuer ist die Menge des entstandenen Kohlenoxyds so gross, dass in der Regel ein Theil desselben unverbrannt in die umgebende Luft entweicht.

Wie bei heftiger Glühhitze bereits fertig gebildete Kohlensäure mit Kohlenstoff zu Kohlenoxyd sich verbindet, so erzeugt auch Wasserdampf mit glühenden Coaks Kohlenoxyd, neben Wasserstoff.

Ausser Kohlenoxyd entstehen bei Coaksfeuer wahrscheinlich noch andere Gase von bedenklicher Art, wenn auch in geringer Menge z. B. Cyan, Schwefelkohlenoxyd u. s. w.; es

ist aber das Kohlenoxyd für sich giftig genug, um jedweden Kohlendunst mit Recht fürchten zu lassen.

Das Kohlenoxyd hat die Eigenthümlichkeit, sehr begierig und reichlich vom Blut aufgesogen zu werden; in demselben Maasse wird die Aufnahme des Sauerstoffs, ohne welche thierisches Leben nicht möglich ist, beeinträchtigt oder aufgehoben; im letzteren Falle tritt sofort der Erstickungstod ein, im ersteren ein mehr oder weniger heftiges Unwohlsein, welches erst mit vollständiger Verdrängung des aufgesogenen Kohlenoxyds durch Sauerstoff verschwindet.

Der menschliche Organismus ist ausserordentlich empfindlich gegen Kohlenoxyd; man leitet die Giftigkeit des gewöhnlichen Leuchtgases hauptsächlich von dessen Gehalt an Kohlenoxyd (nur etwa 5 Volumprocent in Steinkohlengas, gegen 40 Proc. in Holzgas) ab. Da nun atmosphärische Luft schon als absolut tödtlich gilt, wenn sie mit einem dreissigstel Volum Leuchtgas verunreinigt ist, so wäre demnach auch ein Gehalt von 15 Zehntausendstel Kohlenoxyd in der Stubenluft lebensgefährlich, und so wenig wie ein halbes Loth zu Kohlenoxyd verbrennende Coaks wäre im Stande je einen Menschen zu vergiften, wenn auf denselben z. B. in einem Schlafzimmer 10 Kubikmeter Luftraum entfallen.

Wie schnell eine derartige Menge Kohlenoxyd aus einem Kachelofen nach Schluss der Klappe ausströmen kann, ist aus einer Beobachtung zu entnehmen, welche letzten Winter bezüglich der wissenschaftlich leicht fassbaren Kohlensäure gemacht worden ist; aus einem mit Holz geheizten Kachelofen, dessen Klappe (und Thür) geschlossen worden war, als keine leuchtende Flamme mehr aus den glühenden Kohlen aufstieg, entwich in die Luft des Zimmers ohne bemerkbaren Geruch so viel Kohlensäure, dass ihre Menge auf 10 Kubikmeter Raum berechnet mehr als 100 Zehntausendstel betrug! Man sieht hieraus, wie vorsichtig man mit dem Schliessen der Ofenklappe sein muss, wenn man mit Coaks oder Steinkohlen heizt!

Ueber den Verdünnungsgrad, bei welchem das Kohlenoxyd vom Blut nicht mehr aufgesogen, bezügl. das aufgesogene durch reine Athemluft wieder ausgetrieben, gewissermaassen ausgewaschen wird, kann zur Zeit eine bestimmte
Angabe nicht gemacht werden, und doch ist gerade dieser
Verdünnungsgrad der Angelpunkt, um welchen die Beurtheilung der Heizluft sich dreht. Die Frage muss gemeinsam
von der chemischen Analyse und der Physiologie in Angriff
genommen werden; leider stellen sich ihrer Lösung auf beiden Gebieten ausserordentliche Schwierigkeiten entgegen.

Es ist im Allgemeinen die Aufgabe, geringe Mengen Kohlenoxyd in grossen Luftvolumen mit Bestimmtheit nachzuweisen, eine sehr missliche. Es ist nicht möglich die Luft bewohnter Räume so vorbereitend zu reinigen, dass eine nachträgliche Reduction von Chlorpalladiumlösung oder eine Kohlensäurebildung mit Chromsäure oder durch andere Oxydation nothwendiger Weise auf vorhanden gewesenes Kohlenoxyd bezogen werden muss. Von der Aufsaugung desselben durch Kupferchlorür weiss man noch nicht, bei welchem Verdünnungsgrad die Reaction unzuverlässig wird.

In beiderlei Richtung ist der chemische Befund mehr dazu angethan, eine starke Verunreinigung durch Kohlenoxyd zu constatiren, wie sie nur bei ganz stümperhaften Luftheizungsanlagen oder bei äusserst nachlässigem Betrieb vorkommen kann. Bei schwächerer Verunreinigung bleibt man über deren Ursprung und Bedeutung im Zweifel.

An Orten, wo allgemein mit Steinkohlen und Coaks geheizt wird und, besonders in der Nähe grosser technischer Anlagen (Maschinenbauanstalten, Gasfabriken u. s. w.), der natürliche Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure auf das Zwei- und Dreifache gesteigert wird, enthält letztere nothwendiger Weise auch Kohlenoxyd; innerhalb der Wohn-Häuser wird unter Umständen die Luft so reichlich mit Kohlenoxyd verunreinigt, dass es in den Lungen vom Blut fixirt wird, bis es bei Ortsveränderung von reinerer Luft wieder ausgewaschen wird. Wo bei Heizanlagen Kohlenoxyd erzeugt wird, stehen demselben auch mancherlei Wege zum Uebertritt in die umgebende Luft offen. Abgesehen von mangelhaftem Zug in den Essen und von öfteren

Rückstössen bei windigem Wetter, abgesehen auch von zeitweiligem Austreten der Feuerluft aus geöffneten Stubenöfen und Kochherden, findet durch die porösen Wandungen der Essen und Oefen eine stetige Gasdiffusion statt — ganz ähnlich der Kochsalzdiffusion aus dem Innern eines Stückes Salzfleisch oder eines Schinkens in darüber geschüttetes Brunnenwasser. Man schreibt sogar dem glühenden Gusseisen eine merkbare Durchlässigkeit für Kohlenoxyd zu, wie auch weissglühendes Platin für manche Gase durchlässig ist.

Die genannte Diffusionswirkung steht augenscheinlich in geradem Verhältniss zur Flächen-Ausdehnung der porösen Wandung und zur Zeitdauer; bezüglich letzterer wolle man nicht übersehen, dass in einem schlecht ventilirten Zimmer, wie leider die übergrosse Mehrzahl ist, die hineindiffundirenden Gase immer mehr sich anhäufen, bis zur Herstellung einer Art von Gleichgewicht ganz wie bezüglich des Salzgehaltes zwischen Schinken und seinem Wässerungswasser.

Aus diesen Gründen ist es nicht genug, dass der Chemiker durch delicate Methoden die Gegenwart des a priori zu vermuthenden Kohlenoxyds bestätigt; die wichtigere Aufgabe ist es, dessen Menge zu präcisiren relativ zum Luftvolumen oder noch besser in Rücksicht auf die Schädlichkeitsgrenze.

Herr Dr. R. Kayser hat im vergangenen Jahre der ebenso schwierigen wie dankenswerthen Aufgabe sich unterzogen, die Luft einer Luftheizungsanlage in Nürnberg auf Gehalt an Kohlenoxyd und Brenzproducten zu prüfen. Soweit die Untersuchung nach dem kurzen Bericht in der Chemnitzer "Deutschen Industriezeitung" Jahrg. 1876, S. 396 beurtheilt werden kann, ist Herrn Dr. Kayser der qualitative Nachweis in beiden Richtungen gelungen; leider aber hat er kein Wort mitgetheilt über die Construction, Aufstellung und Heizungsweise, und bezüglich der Quantität des Kohlenoxyds ist nur zu schliessen, dass sie eine minimale gewesen sein muss, denn "die Bestimmungen der Kohlensäure und des Wassergehaltes der Luft vor ihrem Eintritt in den Heizungs-Apparat und nach ihrem Austritt ergeben keine erheblichen Differenzen."

Dr. Kayser lässt es dahin gestellt sein, ob das Kohlenoxyd und die Brenzproducte beide in dem starkerhitzten Calorifer aus organischen Staubtheilen entstanden sind, oder ob ersteres wegen der Permeabilität des glühenden Eisens für dieses Gas aus der Feuerluft in die erwärmte Luft gelangen" konnte. In jedem Falle darf man vermuthen, dass die erwärmte Luft bedeutend mehr Kohlensäure (unter Umständen auch Wasser) aufgenommen habe als Kohlenoxyd. Der Gehalt an Kohlenoxyd muss demnach sehr unerheblich gewesen sein; immerhin wird der analytische Befund Veranlassung geben, mit der Nürnberger Luftheizungsanlage weiter zu experimentiren; die Ergebnisse werden von allen Hygienisten mit lebhaftem Interesse aufgenommen werden.

Bei den Untersuchungen, welche in Berlin auf Beschluss der städtischen Behörden über Heizung und Ventilation vorgenommen werden, wird zunächst geprüft, ob und welche Anreicherung von Kohlensäure in der den Calorifer passirenden Luft erfolgt; dann erst wird der Kohlenoxydgehalt in Betracht gezogen. Dabei soll versucht werden, inwieweit der Blutfarbstoff benutzt werden kann zur Ermittlung der Grenze, oberhalb deren der Kohlenoxydgehalt als gesundheitsgefährlich zu gelten hat.

Der ungewöhnlich milde Winter, dessen kälteste Periode überdies in die Weihnachtsferien fiel, war den Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit der Heizapparate wenig günstig und sollen dieselben kommenden Winter fortgesetzt werden.

Um so entscheidender war der vergangene Winter für die Leistungsfähigkeit der Ventilationseinrichtungen — und da hat es sich denn ganz unzweiselhaft herausgestellt, dass die spontane Ventilation bei Ofenheizung durch Wände, Fenster und Thüren ganz ungenügend ist und dass, wo es keine Ventilationsmaschine giebt, der durch Luftheizung bewirkte Luftwechsel in einigermaassen stark besetzten Zimmern kaum zu entbehren ist, wenn nicht nach einigen Unterrichtsstunden der Gehalt an Kohlensäure und organischen Athmungsproducten eine bedenkliche Höhe erreichen soll. Gleichwohl ist kaum ein Mal, weder von Lehrern noch von Schülern, über

schlechte Luft zufolge mangelhafter Ventilation geklagt worden; die meisten Klagen kamen aus den Schulen, welche mit directer Luftheizung versehen sind. Theils beschwerte man sich über ungleichmässige Erwärmung und jähe Temperaturschwankungen, theils über Russgehalt der Luft, theils über brenzliche Beschaffenheit derselben, theils über Trockenheit. Die meisten Klagen mussten als berechtigt anerkannt werden; es ist ihnen bereits abgeholfen worden oder hofft man es im Laufe der Zeit zu können.

Am meisten wird durch Steigerung der Luftfeuchtigkeit genützt werden können. Nach unseren Beobachtungen erscheint ein Feuchtigkeitsgehalt von 40-50 Procent für Luftheizung zu gering, ein solcher von 70 - 80 Proc. nicht zu hoch. Wegen der kräftigen Ventilation, welche durch eine gut eingerichtete und geleitete Luftheizung bewirkt wird, ist der Feuchtigkeitsverlust des menschlichen Körpers in Luftheizungsluft von 70 Proc. Feuchtigkeit auf die Dauer bedeutender, als in der beinahe stagnirenden Luft eines unventilirten, mit Kachelofen geheizten Zimmers bei anfänglich 40 Procent; die Feuchtigkeit steigt eben hier bald auf 70 und 80 Proc., gemeinschaftlich mit dem Gehalt an Kohlensäure und organischen Exhalationen. Nach unseren Erfahrungen werden diese Verunreinigungen in den Berliner Schulen weit leichter ertragen, als Feuchtigkeitsmangel, und verdient dieser Punkt die eingehendste Prüfung seitens der Hygienisten. Die regelmässige und zweckentsprechende Anfeuchtung der Heizluft wird voraussichtlich keinen ernsten Schwierigkeiten begegnen. wird sich zu dem Ende eines weichen Wassers zu bedienen haben, welches nicht viel Kalksalze absetzt; vor allem aber beachte man die Reinheit des Verdunstungswassers von organischen Substanzen; wenn v. Pettenkofer zu Spülzwecken reines Wasser fordert, muss man es noch viel energischer für die Verdunstung.*) Am wünschenswerthesten erscheint die An-

^{*)} Wegen hineinfallenden organischen Staubes geräth auch anfänglich reines Wasser allmählich in Fäulniss; es muss darum häufig gewechselt oder durch ein nicht flüchtiges Antisepticum, z. B. Zinkvitriol conservirt werden.

feuchtung der Luft durch Wasser-Dampf, womit sich unter Umständen eine Waschung der Luft vor dem Eintritt in die Heizkammer — zur Entfernung des Staubes — verbinden lässt.

Berlin im Mai 1877.

Nachschrift: Während des Druckes sind sehr beachtenswerthe Mittheilungen über Heizung und Ventilation von Dr. Friedrich Gottschalk veröffentlicht worden unter dem Titel: Die Nachweisbarkeit des Kohlenoxydes u. s. w. Leipzig 1877, Verlag von J. A. Barth.

Ueber Bischofit,

ein neues Mineral des Stassfurter Salzlagers nebst Bemerkungen über Bildung der Salzlager.

Von Dr. Emil Pfeiffer in Jena.

Nachdem vorher schon die Analysen von Rose, Reichardt*) und andern Chemikern nicht nur im Carnallit, sondern auch in sonstigen Vorkommnissen der Stassfurter Abraumsalze einen Antheil von Chlormagnesium constatirt hatten, der in der Formel keine Verwendung finden konnte, war es bereits 1864 F. Bischof**) möglich, auf Grund einer Anzahl von Durchschnittsanalysen über grosse Mengen geförderter Producte den drei verschiedenen Regionen der Abraumsalze folgenden Gehalt an freiem Chlormagnesiumhydrat zuzuertheilen: der obersten oder der Carnallitregion 4 Procent, der darunter liegenden Kieseritregion 3 Procent, der noch tieferen Polyhalitregion 1½ Procent. Für letztere hatten die speciellen Untersuchungen des Dr. Steinbeck,***) ebenfalls wieder eine regelmässige Abnahme nach der Tiefe zu festgestellt. Wenn er die Polyhalitregion horizontal gedacht in fünf Eta-

^{*)} Akten der K. K. Leopold. Akad. 1860. Bd. 27. p. 609 ff.

^{**)} F. Bischof, die Steinsalzwerke bei Stassfurt 1864. Neue Auflage. 1875.

^{***)} Ebendaselbst. Neue Auflage. p. 34.

gen von je 12½ Meter Mächtigkeit theilte, so enthielt die oberste dieser Etagen noch 2,92 Proc. an freiem Chlormagnesiumhydrat, während die unterste nur noch 0,38 Proc. desselben aufwies.

Die zu den Einzelanalysen der Mineralien verwendeten, ausgesuchten Stücke hatten meistens einen viel geringern Ueberschuss an Chlormagnesium ergeben, es trat nun die Frage mit doppeltem Interesse auf, unter welcher Form sich dieses Product wohl dort finden möchte, wollten doch Einzelne den dortigen Carnallit dieserhalb gar nicht als chemische Verbindung, sondern als blosses Gemenge von Chlorkalium mit Chlormagnesium ansehen.

Erst der Letztzeit blieb es vorbehalten, diese Zweifel zu lösen und direct krystallisirtes Chlormagnesiumhydrat aufzufinden; und zwar war es grade seine Einlagerung zwischen Steinsalz, welche bei der grossen Zerfliesslichkeit des Chlormagnesiums gegenüber der Beständigkeit des Chlornatriums die Aufmerksamkeit auf dasselbe lenkte.

Nach gütiger, brieflicher Mittheilung des Herrn Bergmeister Borchardt, Dirigenten des Herzogl. Anhalt. Salzwerkes zu Leopoldshall, fand derselbe im Juli 1876 das Chlormagnesiumhydrat in ziemlicher Menge im Niveau der fünften und sechsten Etage oder Abbausohle des Leopoldshaller Werkes.

Der Carnallit ist dort von Steinsalz unterteuft, das vielfach mit Kieserit und Carnallit verwachsen ist. Von der fünften Etage senkt sich dieses in dem regelmässigen Einfallswinkel von etwa 30 bis 35 Grad nach der sechsten Etage zu, erreicht aber nicht die Sohle derselben, sondern steigt, eine muldenförmige Ausbuchtung bildend, wieder bis über die Sohle der fünften Etage in die Höhe, dort sich in einer Kuppe umbiegend, um dann wieder das normale Einfallen anzunehmen. Diese, über die Sohle der fünften Etage hervorragende Kuppe war es nun hauptsächlich, die Chlormagnesiumhydrat in Lagen von einigen Centimetern Stärke in einer grauen Steinsalzgrundmasse mit zahlreichen Kieseritstreifen eingebettet enthielt.

Merkwürdigerweise war der das Hangende bildende Carnallit namentlich in der eben erwähnten Mulde durch Kieserit stark verunreinigt, während er von der Kuppe an abwärts wieder sehr rein wurde.

Nach meiner Ansicht dürfte hier schon zur Zeit der Kieseritbildung, als im Uebrigen das Lager noch horizontal war, eine muldenförmige Vertiefung vorhanden gewesen sein, in der sich die schwereren Kieseritbänke mehr angehäuft. Als dann die allgemeine Aufrichtung des fertigen und überdeckten Salzlagers stattfand, behielt diese Stelle die Form einer Falte bei.

Auch die Anhäufung des Chlormagnesiums grade an dieser Stelle erscheint sehr erklärlich, wenn man bedenkt, dass die scharf umgebogene, sattelförmige Kuppe in ihren dichteren Theilen, also der Steinsalzunterlage, durch Stauchung spaltenförmige Zwischenräume freilegen musste, während in darüberliegenden Schichten in Folge des scharfen Knickes leicht Risse und Spalten entstehen konnten, die von oben her geringe Mengen Flüssigkeit zutreten liessen. In Berührung mit Carnallit konnte diese Flüssigkeit nur gesättigte Chlormagnesiumlauge sein, die nun in die Spalten des Steinsalzes eindrang und zur Krystallisation gelangte, während der in den Carnallitschichten verbleibende Antheil zur Schliessung der Risse beitragen half. - Durch solcher Weise zugedrungene Wässer liesse sich übrigens auch der vorwaltende Kieseritgehalt in den höher liegenden Carnallitschichten erklären, zeigt uns doch grade der Leopoldshaller Theil des Stassfurter Salzlagers durch zahlreiche Knicke und Faltungen, sowie durch die mächtigen Secundärbildungen des Hartsalzes und Kaïnites, dass dort derartige Einflüsse im grossartigsten Maassstabe zur Geltung gekommen sind.

Consul Ochsenius in Marburg, der das neue Mineral vom Bergmeister Borchardt erhielt, beschrieb dasselbe zuerst*) und

^{*)} Carl Ochsenius, die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze unter specieller Berücksichtigung der Flötze von Douglashall in der Egeln'schen Mulde. Halle 1877.

gab ihm den Namen Bischofit zum Gedächtniss des bekannten Chemikers K. G. Bischof, der zuerst der Chemie als Hilfswissenschaft der Geologie die gebührende Anerkennung verschaffte, nebenbei aber auch zur Erinnerung an den Bergrath F. Bischof, früherem Dirigenten des Stassfurter Salzwerkes.

Dieser Arbeit von Ochsenius ist die Beschreibung des Bischofit, wie folgt, entnommen.

Der Bischofit durchdringt in feinen, für das unbewaffnete Auge nicht erkennbaren Theilen die ganze obere Abtheilung des Salzlagers. Nur da, wo sich etwas mehr angehäuft hat, zeigt er meist stänglich-faserige Absonderung, die ihn auf einem frischen Bruch dann auch zwischen Carnallit kenntlich macht; noch deutlicher treten aber derartige Absonderungen hervor, wenn sie rechtwinkelig gegen die Lagen zwischen Steinsalz eingeschaltet sind. Die Dicke seiner Einlagerungen beträgt selten mehr als einige Centimeter. Seine feinstänglichen Varietäten sollen auf frischem Bruch dem Fasergyps ähneln.

Bald nach dem Freilegen zieht er mit Begierde die Feuchtigkeit der umgebenden Luft an, wird trübe, die Faserabsonderung verschwindet mehr und mehr und er zerfliesst in kurzer Zeit so vollständig, dass etwa eingeschlossene Carnallitpartien skelettartig hinterbleiben.

Wie Nicol im Steinsalz von Cheshire in kleinen unregelmässigen Höhlungen eine concentrirte Lösung von Chlormagnesium mit etwas Chlorcalcium fand,*) so fand ich in einem sonst sehr regelmässig cubisch spaltenden Stück Steinsalz aus der Stassfurter Carnallitregion zahlreiche bis hanfkorngrosse Hohlräume, theilweise mit gelbem Tachydrit, theilweise mit Bischofit erfüllt.

Die mineralogische und optische Beobachtung des Minerals ist durch die leichte Zerfliesslichkeit sehr erschwert, doch lässt das sonstige Verhalten und die Aehnlichkeit schliessen, dass die Krystallform den aus einer, am besten über Schwe-

^{*)} Edinb. new philos. Journ. Vol. VII. pag. 191.

felsäure verdampften, Lösung erhaltenen Nadeln conform, also monoklinisch sei.

Von den Blätterdurchgängen ist nur einer deutlich, ein zweiter, nahezu rechtwinkelig gegen diesen, weniger ausgeprägt, von einem dritten finden sich nur Spuren. Der Bruch ist uneben, die Textur krystallinisch körnig.

Glasglänzend bis matt ist die Farbe weiss von verschiedener Reinheit bis wasserhell. Die Härte ist 1,7.

Das specifische Gewicht (unter Anwendung von Benzol von 0,884 Dichte bestimmt) betrug 1,65.

Im Kölbehen erhitzt wird der Bischofit trübe, zerspringt und giebt viel Wasserdämpfe aus, denen sich bald der stechende Geruch der Salzsäure beigesellt.

Um den Gehalt an Chlor auch ohne Erhitzung nachzuweisen, soll man ein Splitterchen des Minerals in ein, auf einer blanken Silbermünze befindliches Tröpfchen einer Eisenvitriollösung einbringen, worauf sofort Schwärzung sich kundgeben soll. Schreiber dieses erreichte nur eine gelbbräunliche Färbung.

Im Platinlöffel erhitzt schmilzt der Bischofit und hinterlässt eine weisse, lockere Masse von Magnesiumoxychlorid, welche dem Gewicht oder Volumen nach reichlich ein Fünstel der ursprünglichen Masse ausmacht. Am Platinöhr giebt es eine schwammige Masse, die mit Kobaltsolution in der äussern Flamme die rosenrothe Färbung der Talkerde annimmt,

Mit Borax oder Phosphorsalz am Platindraht erhitzt giebt der Bischofit heiss klare Perlen, die beim Erkalten sich trüben, der Geschmack ist stechend, bitter, salzig. An der Luft wird er sehr rasch feucht. Ein Theil Bischofit löst sich in 0,6 Theilen kalten Wassers, ebenso in 2 Theilen Alkohols.

Die durch Herrn Georg König im chemischen Laboratorium zu Marburg ausgeführte Analyse ergab:

| | I. | II. | | Berecha proc. |
|------------|--------------|----------------|-----------------|---------------|
| Magnesium | 11.79 Proc. | 11.92 Proc. | 11.86 Proc. | 11.83 Proc. |
| Chlor | 34.99 - | 35.09 - | 35.04 - | 34.95 |
| Wasser als | Verlust bere | echnet | 5 3.10 - | 53.22 - |

Demnach ist das Mineral nach der Formel MgCl² + 6 H²O oder wie früher üblich MgCl + 6 HO zusammengesetzt, was durch die nebengestellte berechnete procentische Zusammensetzung genügend erhärtet wird. Der Controle halber wurde der Wassergehalt noch indirect durch einen Glühversuch bestimmt.

Der Glühverlust belief sich auf 79,10 Proc. Der Rückstand wog 20,90 Proc. und enthielt noch 3,57 Proc. Chlor.

Diese 3,57 Proc. Chlor von dem früher constatirten Gesammtchlorgehalt 35,04 Proc. abgezogen, bleiben 31,47 Proc. Chlor, die als 32,357 Proc. Chlorwasserstoff an dem Glühverlust betheiligt waren und davon abgezogen

46,743 Proc. Wasser übrig lassen. Hierzu ist noch die, dem als Chlorwasserstoff mit entwichenen Chlor entsprechende Quantität Wasser zuzufügen.

31,470 Chlor sind gleich 0,887 Wasserstoff, diese aber gleichbedeutend einem Wasserquantum von 7,983;

dies ergiebt 46,743

7,983

54,726 Proc.

Gesammtwassergehalt. Gegenüber 53,22 Proc. nach der berechneten Zusammensetzung, oder 53,1 als mittlere, durch den Verlust berechnete Zahl wäre dieser Wassergehalt nicht übrig hoch und soll sich durch Anziehen von Wasser während des Wägens erklären.

Ich finde jedoch diese Art der Wasserbestimmung als Controle schon im Princip mangelhaft.

Erstens: weil der in Rechnung gezogene Gesammtchlorgehalt in dem zur Verwendung gekommenen Stücke nicht nachgewiesen war; zweitens: weil vorausgesetzt wird, ohne constatirt zu sein, dass das entwichene Chlor nur unter der Form von Chlorwasserstoff weggegangen und den ihm nöthigen Wasserstoff dem im Bischofit enthaltenen Wasser entlehnt habe.

Dem entgegen braucht man nur die Thatsache anzuführen, dass auch vollkommen wasserfreies Magnesiumoxychlorid bei fortgesetztem Glühen immer noch successive Mengen Chlor gegen Sauerstoff austauscht.

Geht man dagegen von dem factisch erhaltenen Rückstand aus, so entsprechen die darin nachgewiesenen 3,57 Proc. Chlor 4,77 Proc. Chlormagnesium; es bleiben also, der Rest als Magnesiumoxyd angenommen, 16,13 Proc. desselben übrig, die ihrerseits 38,27 Proc. Chlormagnesium entsprechen würden.

38,27 + 4,77 Proc. machen in Summa 43,04 Proc. Chlor-magnesium, die von 100 abgezogen 56,96 Proc. Wasser ergeben würden.

Stellt man nun obige Rechnung auf dieser Basis an, so ergäbe sich als Gesammtchlorgehalt 32,15 Proc.; davon ab im Rückstand verblieben 3,57 Proc., also entwichen 28,58 Proc., die { 29,66 Proc. Chlorwasserstoff oder { 7,25 - Wasser} gleichkommen.

Ziehen wir nun die 29,66 Proc. Chlorwasserstoff vom gefundenen Gesammtverlust ab, so bleiben 49,44 Proc. Wasser; dazu die 7,25 Proc., die dem Chlorwasserstoff selbst entsprächen, machte in Summa 56,69 Proc. Gesammtwassergehalt.

Ich gelangte inzwischen durch die Güte des Herrn Bergmeister Borchardt ebenfalls in Besitz von Bischofit und beabsichtigte die Analyse desselben zu wiederholen, unterliess es aber, weil es mir nicht gelang, mit Sicherheit reine Stücke auszusondern, das Material durch Zerbrechen der Kruke auch bereits etwas Feuchtigkeit angezogen hatte.

Die nur in einem kleineren Theile der Stücke vorhandene, meist gekrümmt stängliche Absonderung erschien auch nicht als Beweis der Reinheit, da grade diese Stückchen häufig mikroskopische Chlornatriumkryställchen einschlossen.

Der einfachste Nachweis der grössern oder geringern Reinheit geschah sehr zweckmässig durch Zerfliessenlassen eines Bruchstückchens auf einem Objectträger für das Mikroskop, welches nur in seltenen Fällen gar keine Kryställchen von Chlornatrium mehr erkennen liess und auch dann noch durch die Natronflamme auf Anwesenheit gelöster Theile hindeutete.

Eine fast ebenso häufige Verunreinigung bestand in Kieserit, der allein oder neben Chlornatriumkryställehen die Stücke oft mehr oder weniger rauchgrau getupft oder trübe wolkig erscheinen liess, sich nach dem Zerfliessen unter dem Mikroskop aber auch noch in dem fast wasserhellen Mineral, in seinen charakteristischen polyëdrischen Theilstückchen zu erkennen gab.

Die eingeschlossenen Steinsalzkrystalle sind auch bereits bei 50 bis 100 facher Vergrösserung in dünnen Splitterchen des Minerals direct zu beobachten, ebenso bei stärkerer Vergrösserung, die oft reihen- und truppenweise angeordneten, beim Bischofit in grösserer Anzahl als bei irgend einem andern der Stassfurter Mineralien vorhandenen Poren dem Anscheine nach Gasporen, über deren Inhalt erst Dünnschliffe Näheres ergeben werden. Ein grosser Theil derselben enthält jedenfalls comprimirte Gase, denn das Auflösen des Bischofits in Wasser geht unter heftigem Knistergeräusch vor sich.

Diese Versuche führten mich zu der sehr interessanten Beobachtung, dass die durch freiwilliges Zerfliessen entstandene gesättigte Chlormagnesiumlösung, schon bei einer Temperatur von 35 bis 40 Grad Celsius, noch besser aber bei einer Temperatur von 40 bis 45 Grad Celsius, wie die Junitage dieselbe wiederholt brachten, dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, vollkommen hart krystallisirte.

Bei der niederen Temperatur kann man das Phänomen beliebig oft wiederholen, indem im Schatten das Zerfliessen sofort wieder beginnt, während ein neues Aussetzen an die Sonne, namentlich auf einem Stück dunkeln Papiers in der Flüssigkeit die strahlich ineinandergreifende Krystallbildung eben so rasch wieder hervorruft.

Bei mittlerer Temperatur kann man ein Splitterchen weissen Carnallits sehr leicht von einem solchen von Bischofit unterscheiden, da der Erstere auch im Schatten nicht zerfliesst, was erst bei noch niederer Temperatur oder sehr feuchter Luft geschieht. . Alle diese Versuche wurden bei mässig hohem Barometerstand angestellt und zeigte sich hoher Barometerstand von viel geringerem Einfluss auf das Krystallisiren des Chlormagnesiums als hoher Thermometerstand, was einen Rückschluss auf die günstigsten Bedingungen zum Ueberfüllen von Sammlungen Stassfurter Salze gestatten dürfte, da ja eigentlich bei hohem Barometer- und niedrigem Thermometerstande die relativ geringste Menge Feuchtigkeit in der Luft enthalten ist.

Auch im Laboratorium dargestelltes, chemisch reines Chlormagnesium verhielt sich genau so wie der Bischofit; bei Zusatz von etwas chemisch reinem Chlorkalium zur Chlormagnesiumlösung krystallisirte beim Aussetzen an die Sonne der Carnallit in seinen abgekürzten rhombischen Formen, die wieder zu regelmässigen Linien und Gruppen aufgereihet waren, und mit den schlanken rhombischen Nadeln des Chlormagnesiumhydrates gar nicht zu verwechseln sind.

Die Betrachtungen dieser Erscheinungen sind von Interesse für das Studium der Krystallbildung. So kann man beim Krystallisiren des Chlormagnesiums öfters sehen, wie die zu Seiten einer langen Nadel sprossenförmig schief angelehnten kurzen Nädelchen sich bei geringen Temperaturveränderungen, wie durch eine gewisse Polarität plötzlich sämmtlich der langen Nadel parallel stellen und zu einer neuen langen Nadel verschmelzen. Von grösserer Wichtigkeit sind aber noch die Schlüsse, die diese Versuche, die Bildung der Salzlager betreffend, erlauben, und die durch Krystallisirenlassen von etwas grösseren Mengen in Uhrgläsern ihre Bestätigung erhielten.

Demnach steht es ausser allem Zweifel, dass Chlormagnesiumhydrat bei Temperaturen unter 50 Grad Celsius krystallinisch erhärten kann; ebenso, dass eine Chlorkalium neben Chlormagnesium haltende Lösung nicht ein Mal eines so bedeutenden Ueberschusses an letzterem bedarf, um bei dieser gelinden Verdunstung sofort Carnallit auskrystallisiren zu lassen. Gustav Bischof, der, wie Keiner vor ihm, in seinem Lehrbuche der chemischen und physikalischen Geologie massenhaftes Material über Bildung der Gesteine gesammelt hatte, sagt in der 2. Auflage. Bd. II. pag. 25: Die Verdunstung einer Chlormagnesiumlösung in der Luftwärme kommt zum Stillstande, wenn sie ein gewisses Maximum erreicht, und pag. 26: Nur wenn eine den Siedepunkt des Wassers übersteigende Temperatur herrscht, kann es zur Trockne kommen. Endlich pag. 69. Anmerk. 2 berichtet er noch über genaue Gewichtsversuche, die er über Ab- und Zunahme derartiger Lösungen bei freiwilligem Verdunsten an der Luft angestellt.

Gestützt hierauf waren bisher alle Forscher, die über die Bildung der Salzlager geschrieben, geneigt, eine höhere Temperatur für die Entstehung namentlich der so zerfliesslichen Abraumsalze anzunehmen.

Auch Ochsenius sagt in dem oben erwähnten, neuesten Werkchen über den Gegenstand pag. 59: "Nachdem die Erstarrung der Mutterlauge (nur durch Temperaturerhöhung bis jetzt erklärlich) erfolgt war."

Ebenso erschien auch die geringe Löslichkeit des Chlorkaliums in einer Chlormagnesiumlösung*) als ein wesentliches Hinderniss für die Bildung des Carnallits und war ich der Ansicht, dass die Temperaturunterschiede zwischen Tag und Nacht eine vermittelnde Rolle für die Abscheidung desselben übernommen hätten; die obigen Versuche zeigen aber, dass die Annäherung beider Stoffe durch eine Verdunstung bei gelinder Temperatur ebenso gut im Stande ist, ihre Verbindung zu veranlassen.

Näheres hierüber in einem demnächst von mir zu erwartenden Aufsatze über Bildung der Salzlager.

^{*)} Siehe Ochsenius, Bildung der Steinsalzlager pag. 65.

Ueber das künstliche Senföl.

Von Dr. E. Mylius in Freiberg.

Nachdem ich in einer früheren Mittheilung gezeigt hatte, dass durchaus nicht alles künstliche Senföl zur Verwendung in der Pharmacie geeignet ist, wurde ich unter gütiger Ueberlassung des erforderlichen Materials durch eine grosse deutsche Handelsfirma aufgefordert, dem genannten Gegenstande auch fernerhin meine Aufmerksamkeit zu widmen, namentlich eine Methode aufzusuchen, welche bei leichter Ausführbarkeit gestattet, künstliches und natürliches Senföl zu unterscheiden. Demnächst aber kam es darauf an, diejenigen der objectiven Beobachtung zugänglichen Eigenschaften des künstlichen Senföles festzustellen, welche einem dem Naturproduct ebenbürtigen Fabrikat zukommen. Bei der Preisdifferenz zwischen künstlichem und natürlichem Senföl und der thatsächlichen Möglichkeit, das erstere vollkommen zweckentsprechend herzustellen, ist nichts natürlicher, als dass das theure Oel mit dem billigen gemischt und dadurch von Seiten der Kaufleute ein Gewinn erzielt wird, der, sagen wir es offen, auf Täuschung des Käufers beruht. Thatsächlich kann der gewissenhafte Fabrikant und Kaufmann schon jetzt nicht mehr mit dem leichtherzigeren hinsichtlich des Preises des natürlichen Oeles concurriren.

Ich habe mir viele Mühe gegeben, auf Grund der früheren Beobachtungen ein Auffinden des künstlichen Oeles im natürlichen zu ermöglichen, es jedoch nicht über "Riechen" hinaus bringen können. Dieser Misserfolg ist ganz natürlich, da künstliches Senföl von manchen Fabriken so rein dargestellt wird, dass es keine Verunreinigungen enthält, welche sein Auffinden im natürlichen Oel gestatten, zumal das letztere thatsächlich mehr Nichtsenföl enthält, als gutes künstliches Oel.

Um natürliches Oel mit einem mustergiltigen und einem weniger guten künstlichen Product zu vergleichen wurden folgende Versuche ausgeführt:

Schwefelbestimmungen nach Carius ergaben für alle drei so übereinstimmende Zahlen, dass sich kein Unterschied daraus ableiten lässt.

| Theorie für Natürliches Oel. C ³ H ⁵ CNS I. | | Vorzügliches Kunstproduct. II. | Schlechtes Kunstproduct. III. | |
|--|---------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 32,32 S | 33,06 S | 32,27 S | 33,05 S | |

Die Zahl für das gute künstliche Oel (direct erhaltenes Handelsproduct, ohne vorherige Reinigung im Kleinen) stimmt wie man sieht mit dem theoretischen Gehalt am nächsten überein, während natürliches Oel und das schlechtere Kunstproduct übereinstimmende Zahlen lieferten.

Natürliches und vorzügliches künstliches Oel wurden fractionirt destillirt, unter Anwendung von 50 g. Substanz und zwar mit nachstehendem Erfolg:

Die Fractionen unter 149° und über 155° wurden in Thiosinammin verwandelt. Hier zeigte sich, dass das künstliche Oel kein Schwefelammonium bildete, das natürliche Oel einen ziemlich grossen Gehalt an leicht siedenden Schwefelkörpern besass, welche mit Ammoniak, Schwefelammonium, dem Geruch nach auch Mercaptane, bildeten, wahrscheinlich Sulpho-Kohlensäureäther irgend welcher Art. Die hochsiedenden Fractionen beider Oele lieferten mit Ammoniak kein Schwefelammonium.

Der Versuch, die Thiosinammindarstellung zur quantitativen Bestimmung des Senfölgehaltes zu verwenden, hatte einen sehr zweifelhaften Erfolg, da die Bildung von Thiosinammin durchaus nicht ohne Nebenreaction verläuft. In allen Fällen habe ich die Bildung von Rhodanammonium beobachtet, sowohl beim natürlichen als künstlichen, sorgfältig fractionirten Oel. Die quantitativen Versuche, mit annähernd 1 g. Substanz ausgeführt, lieferten folgende Zahlen, welche aus der durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung und Trocknen bei 90° gewonnenen Thiosinamminmenge berechnet sind.

 I. Natürliches Oel
 95,18% berechneter Senfölgehalt

 II. Gutes künstlich. Oel
 92,53% - -

 III. Schlechtes Oel
 80,25% - -

 I. u. II. gemischt zu
 95,00% - -

 gleichen Theilen
 95,00% - - -

Das scheinbar günstige Resultat der Versuche I. bis III. wird also durch den Erfolg des vierten, welcher nicht die Durchschnittszahl von I. und II. ergab, werthlos gemacht, der hier eingeschlagene Weg der quantitativen Bestimmung also als ebenso untauglich erwiesen, wie die Schwefelbestimmungen.

Gegen Reagentien, welche bisher zur Untersuchung des Senföls angewendet wurden, Schwefelsäure und Natronlauge, verhielt sich das natürliche und gute künstliche Oel vollkom-Auch Nessler'sche Lösung, ammoniakalisches men gleich. Bleiacetat, Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung (behufs Auffindung von Sulfiden) ergab keine Verschiedenheiten, wenn das künstliche Oel nicht sehr reich (an verunreinigenden Schwefelkörpern war. Kupfersulfat und Guajactinctur wurde durch alle sofort blau gefärbt. Kurz objectiv liess sich ein gutes künstliches Senföl von dem natürlichen nicht so unterscheiden, dass ein Zusatz von ersterem zu letzterem zu entdecken gewesen wäre. Wohl aber war das künstliche Oel, gutes, wie schlechtes, durch den Geruch noch sehr wohl von dem natürlichen zu unterscheiden. Während iedoch zwischen der schlechten künstl. Handelswaare und dem natürlichen Oel der Vergleich entschieden zu Gunsten des letzteren ausfiel, musste man bei dem guten Kunstproduct die Ebenbürtigkeit mit dem natürlichen anerkennen. Die ganze Untersuchung hatte sich daher in die Frage zugespitzt: Wie muss ein künstliches Oel beschaffen sein, um dem natürlichen für die pharmaceutische Praxis gleichwerthig zu sein?

Nach allen bisherigen Erfahrungen konnte nur die Thiosinamminreaction hinreichend Anhaltspunkte bieten, um die Tauglichkeit eines Senföles festzustellen. Es wurden daher gleichlaufende Versuche mit verschiedenen Senfölen nach folgender Vorschrift gemacht: 1 g. Senföl wurde in einem Glas

von 15 g. Gehalt mit 3 g. Wasser und 3 g. Liquor Ammon. caust. gemischt und mittelst eines Korks, welcher durch Bindfaden befestigt wurde, sorgfältig verschlossen, unter öfterem Umschütteln, während einer halben Stunde in das Dampfbad direct in den Dampf gehängt, oder im Wasser eines Wasserbades gekocht.

Die Resultate waren folgende:

- 1) Natürliches Oel, Lösung fast vollkommen, nur geringe Flockenabscheidung.
 - 2) Brauchbares künstliches Oel, wie 1.
- Uebelriechendes künstliches Oel, gelöst bis auf einen an der Oberfläche schwimmenden Tropfen.
- 4) No. 2 mit 5 % Nitrobenzol, ein Tropfen blieb ungelöst am Boden.
 - 5) No. 2 mit 5 % Petroleum, Tropfen an der Oberfläche.
- 6) No. 2 mit 5 $^{0}/_{0}$ käufliches Benzylchlorid, Tropfen an der Oberfläche.
 - 7) No. 2 mit 5 % Bromäthyl, Lösung wie bei 1.
- 8) No. 2 mit 5 % Monochlorbenzol, Tropfen an der Oberfläche.
 - 9) No. 2 mit 5 % Amylalkohol, Tropfen an der Oberfläche.
 - 10) No. 2 mit 2% Schwefelkohlenstoff, Lösung wie bei 1.

Mit Schwefelsäure schwach angesäuert, entwickelte 1, 3 und 10 Schwefelwasserstoff; sämmtliche Proben gaben mit Eisenchlorid Rhodanreaction. Der Geruch war bei allen nach dem Ansäuern sehr charakteristisch. Während 1 nach Senfsaamen, 2 eigenthümlich ätherisch, kaum an Schwefelkörper erinnernd, 3 ekelhaft nach Schwefelkörpern, 10 nach Schwefelwasserstoff roch, erkannte man bei 4, 5, 6, 7, 8, 9 die Zusätze deutlich am Geruch. 6, 7 gab nach dem Abdampfen und Glühen mit Natriumcarbonat und Salpeter mit Silbernitrat Halogenreaction.

Ich schlage daher vor, an ein künstliches Senföl, welches pharmaceutische Verwendung finden soll, folgende Anforderungen zu stellen:

Es muss farblos, klar und in Alkohol ohne Trübung löslich sein. Mit 3 Thln. Wasser und 3 Thln. Ammoniakflüssigkeit von 10 % bei 100 unter zeitweiligem Schütteln etwa ½ Stunde digerirt, darf, so lange die Flüssigkeit heiss ist, nur eine unbedeutende flockige Masse ungelöst bleiben, keinenfalls aber bei Anwendung von 1 g. Substanz die ungelöste Menge Oel die Grösse eines gewöhnlichen Tropfens erreichen. Das Reactionsproduct muss frei sein von Schwefelammonium. Nach dem Ansäuern darf die erhaltene Flüssigkeit keinen unangenehm auffallenden Geruch, in Sonderheit nicht nach Schwefelkörpern besitzen. Wenn ein Senföl so beschaffen ist, so enthält es nicht:

Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Fremde ätherische Oele, Hochgegliederte Alkohole, Nitro- oder Halogen-Abköi

Nitro- oder Halogen-Abkömmlinge der aromatischen Reihe, Kohlenwasserstoffsulfide und Hydrosulfide.

Gelöst werden durch das Ammoniak, so dass sie übersehen werden können, nur Halogenderivate der Fettkohlenwasserstoffe und zusammengesetzte Aether. Das Vorhandensein der ersteren kann an dem Halogengehalt des ammoniakalischen Reactionsproductes erkannt werden nach vorbereitender Behandlung desselben mit Natriumcarbonat und Salpeter. (Direct lässt sich Chlor in Folge des Rhodangehaltes nicht Zur Auffindung von zusammengesetzten gut nachweisen). Aethern bedarf es einer grösseren Quantität Material und Anwendung von Destillationsapparaten. Es ist jedoch kaum anzunehmen, dass derartige Flüssigkeiten im Senföl vorkommen werden.

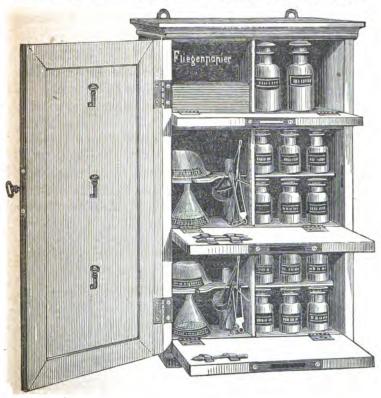
Für natürliches Senföl können die Anforderungen ähnlich gestellt werden, nur muss man hier die Schwefelammoniumbildung unbeanstandet lassen, da dieselbe dem natürlichen Oel eigenthümlich ist.

Künstliches Senföl von vorzüglicher Güte wird übrigens von mehreren deutschen Firmen dargestellt und von den grossen Arzneiwaarenhandlungen geführt, wie dies auch College Schacht neuerdings wieder hervorgehoben hat. Der Verwendung von Senföl, welches sich nach der im Vorstehenden erörterten Untersuchungsmethode als rein bewährt, kann ich ebenso warm das Wort reden, wie dies durch Herrn Schacht wiederholt geschehen ist.

Giftschrank.

Von Apotheker Hobe, Berlin.

Es hat sich herausgestellt, dass in vielen Apotheken, namentlich in kleinen Städten, der Auxiliar-Giftschrank nicht den gesetzlichen Anforderungen entspricht und deshalb bei Revisionen häufig Veranlassung zu Ausstellungen giebt. Es ist sogar vorgekommen, dass die Collegen mit den bezüg-



lichen Vorschriften gar nicht oder nur zum Theil bekannt Ebenso oft aber möchte mancher College diesen Bestimmungen nachkommen, ist jedoch bei dem notorischen Mangel an tüchtigen Tischlern in kleinern Städten, wohl auch im Raume zu sehr beschränkt, nicht in der Lage, seinen alten nicht genügenden Giftschrank umändern, respective einen neuen mit wenigen Kosten und Umständen herstellen zu lassen. In einem solchen Falle wurde ich von ausserhalb beauftragt, ein für alle Zwecke brauchbares und den gesetzlichen Bestimmungen entsprechendes Schränkchen hier anfertigen und complettiren zu lassen. Diesem Auftrage bin ich gerne nachgekommen und gebe nun in vorstehender Zeichnung (1/5 der natürl. Grösse) ein Bild des Schrankes, wie er den vollen Beifall des Empfängers gefunden hat.

In der guten Absicht, mit dieser Bekanntmachung manchem Collegen einen Dienst zu erweisen, bemerke ich, dass die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Rosenthaler Str. 40 hier, von diesen Schränken stets mehrere Exemplare vorräthig hält und zur Auskunft über die näheren Details gerne bereit ist.

Berlin im August 1877.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Dorpat.

Beiträge zur Chemie der wichtigeren Gummiharze, Harze und Balsame.

Von Mag. pharm. Ed. Hirschsohn.

(Fortsetzung.)

XIV. **Besina Euryopsis** von Euryops multifidus de Cand. lag mir in einer von Yuritz an Martiny gesandten Probe vor. Beschrieben ist dieses Harz in der Encyclopädie, Band II. pag. 665.

Alkohol löste nur zum geringen Theil mit goldgelber Farbe.

Bleiacetat und Eisenchlorid gaben mit der alkoholischen Lösung keine besondern Erscheinungen.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der Alkohol-Lösung eine klare Mischung.

Aether löste bis auf einige weisse Flocken und fällte Alkohol aus dieser Lösung Harz in Flocken,

Chloroform löste ebenfalls bis auf einen geringen Rückstand.

Bromlösung bewirkte in dieser Lösung zuerst eine grüne, bei mehr eine intensiv blaue Färbung.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit dem Harz roth in prachtvoll Rothviolett übergehend.

Conc. engl. Schwefels äure löste mit gelbbrauner Farbe und gab diese Lösung mit Alkohol eine klare, intensiv rothviolett gefärbte Mischung. Wasser der Schwefelsäurelösung zugefügt, fällte rothbraun gefärbte Flocken.

Natroncarbonatlösung gab sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Kochen einen farblosen Auszug, der beim Uebersättigen mit Essigsäure klar blieb.

Die Prüfung auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon, sowie diejenige mit Chlorkalklösung gaben negative Resultate.

Der Petroleumätherauszug war farblos und veränderte die Farbe der Jodlösung.

Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges roth, in Violett übergehend.

Schwefelsäure löste mit gelbbrauner in Rothbraun übergehender Farbe.

Der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges betrug bei 120° C. getrocknet 18,80 % vom Gesammtgewichte der Drogue.

Auch hier will ich die erhaltenen Reactionen zusammenstellen.

- Alkohol löst geringe Mengen, der Auszug ist gelb gefärbt.
 - 2) Aether und Chloroform lösen fast vollständig.

- 3) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine trübe Mischung.
 - 4) Bleiacetat und Eisenchlorid geben eine Reaction.
- 5) Bromlösung giebt bei wenig eine grüne, bei mehr eine blaue Färbung.
 - 6) Salzsäure-Alkohol färbt sich prachtvoll rothviolett.
- 7) Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine klare rothviolette Mischung.
- 8) Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges roth in Violett übergehend.
- 9) Schwefelsäure löst den Verdunstungsrückstand mit gelbbrauner Farbe.

Wie die vorstehende Uebersicht zeigt, besitzt das Euryopsharz zur Bromlösung eine dem gewöhnlichen Guajac ähnliche Reaction, unterscheidet sich aber durch fast alle anderen Reactionen und wären namentlich das Verhalten des Salzsäure-Alkohol und der Schwefelsäurelösung zum Alkohol hier anzuführen, da es sich auch dadurch von allen bis jetzt abgehandelten Harzen und Balsamen unterscheidet.

XV. Resina Ceradiae von Ceradia furcata lag mir in einer von Prof. Pereira an Martiny gesandten Probe vor. Siehe Encyclopädie, Band II. pag. 642. Pharmaceut. Centralblatt 1846. pag. 559. Phil. Mag. and Journ. of Science. III. Ser. 28. Vol. No. 188. pag. 422.

Alkohol und Aether lösten bis auf einige weisse Flocken. Die ätherische Lösung gab mit Alkohol eine klare Mischung.

Bleiacetat rief in der alkoholischen Lösung nach einiger Zeit eine schwache Trübung hervor, welche beim Kochen nicht verschwand.

Eisenchlorid gab keine Reaction.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung.

Chloroform löste bis auf die vorhandenen Pflanzenreste und rief in dieser Lösung der erste Tropfen Bromlösung, eine röthliche Färbung hervor, nach Zusatz von mehreren Tropfen entstand eine intensiv blaue Färbung. Salzsäure-Alkohol löste mit ziegelrother Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure löste das Harz mit gelbbrauner Farbe und gab diese Lösung mit Alkohol eine fast klare schwarzbraune Mischung. Wasser fällte aus der Lösung in Schwefelsäure Harz in weissen Flocken.

Natroncarbonatlösung wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Kochen wurde ein hellbrauner Auszug erhalten, aus welchem Essigsäure Flocken fällte.

Die Prüfung auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure. und Umbelliferon gab negative Resultate.

Ebenso war das Verhalten zur Chlorkalklösung ein negatives.

Der Petroleumätherauszug war fast farblos und änderte die Farbe der Jodlösung in Roth.

Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand intensiv roth violett.

Schwefelsäure löste mit gelber Farbe.

Die wichtigsten Reactionen des Ceradiaharzes waren:

- 1) Alkohol und Aether lösen unvollkommen.
- 2) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.
- 3) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung.
- 4) Bromlösung bewirkt in geringer Menge eine rothe, bei mehr eine blaue Färbung.
- Salzsäure-Alkohol löst das Harz mit ziegelrother Farbe.
- Schwefelsäurelösung mit Alkohol giebt eine schwarzbraune Mischung.
- 7) Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges roth violett,
 - 8) Schwefelsäure aber gelb.

Auch das Ceradiaharz zeigt in dem Verhalten zur Bromlösung ein ähnliches Verhalten, wie das gewöhnliche Guajac, sowie das Euryopsharz, unterscheidet sich aber auch hier wieder vom gewöhnlichen Guajacharz durch das negative Verhalten zum Eisenchlorid, wozu noch die Reactionen mit Salzsäure-Alkohol, der Schwefelsäurelösung mit Alkohol, und des Chloralreagens kommen; diese letztgenannten Reactionen können ebenfalls zur Unterscheidung vom Euryopsharz benutzt werden. Ausserdem kann noch das Verhalten der ätherischen Lösung zu Alkohol, welche hier eine klare, beim Euryopsharz eine trübe Mischung giebt, dazu benutzt werden.

XVI. Resina Eupatorii. Ich schliesse hier ferner noch ein von Schaffner 1856 an Martiny gesandtes Harz mit der Bezeichnung "Gummi resina meliodora der mexicanischen Autoren" an, von dem angegeben wird, dass es von Eupatorium meliodoratum La Leave et Lex. in der Nähe von Guadaljara gewonnen werden soll. Es soll früher ein sehr geschätztes Arzneimittel gewesen und Gomma de pauales de rosa genannt worden sein. Das Harz ist gebildet aus hellgelb gefärbten, zusammengeflossenen Thränen, enthält Blattüberreste beigemengt, lässt sich zwischen den Fingern leicht zerreiben und ist fast geruchlos.

Alkohol löste das Harz bis auf einige weisse Flocken, welche noch beim Kochen nicht verschwanden.

Bleiacetat gab mit dieser Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löste.

Eisenchlorid färbte bräunlich,

Ammoniakflüssigkeit fällte aus der alkoholischen Lösung Harz in Flocken.

Aether löste vollkommen und gab diese Lösung mit Alkohol eine klare Mischung.

Chloroform löste ebenfalls vollkommen und wurde diese, mit Bromlösung versetzt, allmählig grün.

Salzsäure-Alkohol löste mit braunen, allmählig in Rothbraun übergehender Farbe.

Schwefelsäure gab eine gelbbraun gefärbte Lösung, die sich mit Alkohol zu einer braunrothen trüben Flüssigkeit mischte. Wasser der Schwefelsäurelösung zugefügt bewirkte eine Ausscheidung von hellbraun gefärbten Flocken.

Natroncarbonatlösung wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Kochen wurde ein gelblich gefärbter Auszug erhalten (wobei das Harz schmolz), der beim Uebersättigen mit Essigsäure trübe wurde.

Chlorkalklösung gab ein negatives Resultat.

Ebenso fielen die Prüfungen auf Schwefel, Stickstoff, Zimmtsäure und Umbelliferon negativ aus.

Der Petroleumätherauszug war farblos und änderte die Farbe der Jodlösung in braun unter Abscheidung von Flocken.

Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand allmählig indigoblau.

Schwefelsäure löste mit gelbbrauner Farbe.

Bei 120°C. getrocknet, betrug die Menge des Verdunstungsrückstandes 37,62 % vom Gesammtgewichte der Drogue.

Von Allen schon abgehandelten Harzen und Balsamen unterscheidet sich die vorliegende Probe des Eupatorium-harzes durch die indigoblaue Färbung, welche Chloralreagens mit dem Verdunstungsrückstande des Petroleumätherauszuges giebt.

XVII. Resina Benzoe. Von dieser Drogue lagen mir 15 Sorten vor.

1) Benzoë de Siam opt. in lacrymis, 1867 von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen.

Mehr oder weniger platte, aussen gelbbraune, innen milchweisse, wachsglänzende, höchstens ½ Zoll grosse, sehr wohlriechende Mandeln.

- 2) Benzoë de Siam, 1874 aus St. Petersburg der Sammlung des pharmaceutischen Institutes geschickt. Vermittelst einer durchsichtigen Masse zusammengekittete Mandeln, die ebenso aussehen wie bei No. 1.
- 3) Benzoë de Siam, 1875 aus St. Petersburg bezogen. Aehnlich der Probe No. 2, aber grössere und hellere Mandeln.
- 4) Benzoë in granis I. aus der Martiny'schen Sammlung. Verschieden geformte Stücke von Linsen- bis Haselnussgrösse; aussen röthlich gelb; innen zeigen einige milchweisse

Stellen, andere und zwar die grosse Mehrzahl sind auch innen röthlich gelb, glasglänzend und durchscheinend.

- 5) Benzoë in granis aus derselben Sammlung. Wie No. 4.
- 6) Benzoë in granis von Lampe vor ca. 30 Jahren für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen. Wie die Probe No. 4, aber kleinere Stücke.
- 7) Benzoë in granis II. aus der Martiny'schen Sammlung. Aehnlich der Probe No. 4; aber grössere Stücke und verunreinigt durch eingeschlossene Rindenstücke.
- 8) Benzoë in granis, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung und der vorigen Probe No. 7 vollkommen gleich.
- 9) Benzoë de Sumatra II., 1867 von Gehe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen. Unregelmässig geformte Massen, gebildet aus fleischfarbigen grösseren und kleineren Mandeln, welche vermittelst einer dunkleren Harzmasse zusammengekittet sind. Eine reine Sorte.
- 10) Benzoë de Sumatra III., ebenfalls 1867 von Gehe bezogen. Massen, die fast nur aus der bei der vorhergehenden Probe (No. 9) erwähnten Grundsubstanz von hell chocoladenbrauner Farbe mit einigen wenigen Mandeln bestehen. Ausserdem sind Rindenstücke und andere Pflanzenüberreste eingeschlossen und die Stücke voller Blasenräume.
- 11) Benzoë de Sumatra, als Penang-Benzoë aus einer Dorpater Apotheke erhalten. Der vorigen Probe No. 10 sehr ähnlich, nur viel dunkler und mehr verunreinigt mit Rindenstücken.
- ' 12) Benzoë de Sumatra, 1875 aus St. Petersburg bezogen. Stücke von hellbrauner Farbe, welche stellenweise gelblich weiss und verunreinigt mit Rindenstücken.
- 13) Benzoë amygdaloïdes aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Wie No. 9.
- 14) Benzoë ohne weitere Bezeichnung aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 10.
- 15) Benzoë de Sumatra aus der Sammlung des pharmac. Institutes. Wie No. 10.

Alkohol und Chloroform lösten die genannten Benzoëproben bis auf die Verunreinigungen, welche bei No. 7, 8-12, 14 und 15 in grösserer Menge vorhanden waren.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Lösung einen starken Niederschlag, der sich beim Erwärmen zum geringen Theil löste.

Eisenchlorid färbte die alkoh. Lösungen grün in verschiedenen Nuancen.

Ammoniakflüssigkeit fällte aus der alkoholischen Lösung Harz.

Aether löste unvollkommen und es wurde diese Lösung bei Zusatz von Alkohol nicht verändert.

Bromlösung gab keine besonderen Erscheinungen.

Salzsäure-Alkohol löste mit gelber Farbe und es ging diese Färbung allmählig durch Rothbraun in Kirschroth über.

Conc. engl. Schwefelsäure löste die Sorten No. 1—8 d. h. alle Siamsorten mit kirschrother, die Sorten No. 9—15 mit braunrother Farbe. Alkohol gab mit diesen Lösungen bei No. 1—8 eine klare violette, bei No. 9—15 eine ebenfalls klare, aber mehr rothviolettgefärbte Mischung. Wasser der Schwefelsäurelösung zugefügt, bewirkte bei No. 1—8 Ausscheidung von prachtvoll violett gefärbten Flocken, bei No. 9—15 waren diese schmutzig violett gefärbt.

Natroncarbonatlösung wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Benzoë und wurde dieser Auszug beim späteren Uebersättigen mit Essigsäure sehr schwach trübe. Beim Kochen der obengenannten Lösung färbte sich diese citronengelb, wobes das Harz schmolz und es gab dann Essigsäure beim Neutralisiren eine Trübung.

 $Zimmts \ddot{a}ure$ konnte nur in den Proben No. 9 — 15 nachgewiesen werden.

Die Prüfungen auf Schwefel, Stickstoff und Umbelliferon gaben negative Resultate.

Ebenso verhielt sich Chorkalklösung negativ.

Die Petroleumätherauszüge waren farblos und veränderten die Farbe der Jodlösung nicht.

Auch die Verdunstungsrückstände des Petroleumätherauszuges waren farblos und bei No. 9 — 15 fast nur aus Krystallen bestehend, bei No. 1 — 8 waren aber grössere Mengen eines flüssigen Körpers beigemengt.

Chloralreagens färbte die Rückstände von No. 1-8 sehr schwach rosa, die von No. 9-15 sehr schwach grünlich.

Schwefelsäure löste die Rückstände der Siambenzoë No. 1—8 mit schön kirschrother, in violett übergehender Farbe; No. 9—15 wurden nur hellbraun gefärbt.

Fröhde's Reagens zeigte dieselben Erscheinungen wie die Schwefelsäure.

Die mit Petroleumäther ausgeführten quantitativen Versuche ergaben folgende Zahlen:

| No. | Bezeichnun | Bezeichnung der Proben. | | | | | | | | | | |
|-----|----------------------------------|-------------------------|--|--|--|--|--|--|--|-------|-------|--|
| 1 | Benzoë von Siam . | | | | | | | | | 27,58 | 16,49 | |
| 3 | - von Siam . | | | | | | | | | 26,66 | 21,19 | |
| 6 | - in granis . | | | | | | | | | 28,73 | 17,49 | |
| 9 | - de Sumatra | | | | | | | | | 12,06 | 4,48 | |
| 10 | - de Sumatra | | | | | | | | | 7,70 | 2,06 | |
| 11 | - de Sumatra | | | | | | | | | 4,94 | 3,64 | |
| 12 | - de Sumatra | | | | | | | | | 9,83 | 2,95 | |
| 13 | amygdaloïdes | | | | | | | | | 11,83 | 4,45 | |
| 15 | - in massis . | | | | | | | | | 8,59 | 2,02 | |

Die Rückstände der Siambenzoë No. 1—8 waren nach dem Erhitzen auf 120°C. braun gefärbt, spröde und fast geruchlos, die der Sumatrabenzoë No. 9—15 dagegen weich, fettig, aber ebenfalls fast geruchlos.

Aus dem Ebengesagten geht hervor, dass es sehr leicht ist die Siam- von der Sumatra- und Penangbenzoë zu unterscheiden. Grösserer Gehalt an in Petroleumäther löslichen Bestandtheilen, Reaction gegen Schwefelsäure und Fröhde's Reagens charakterisiren die Siambenzoë hinlänglich, bei der auch das Fehlen der Zimmtsäure in Betracht kommt.

Von den früher untersuchten Harzen sind die Benzoësorten namentlich durch Krystallinität ihres Petroleumrückstandes verschieden.

XVIII. Balsamum tolutanum. Ich habe untersucht:

- 1) Balsamum tolutanum aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes.
- 2) Balsamum tolutanum aus der Martiny'schen Sammlung.
- 3) Balsamum tolutanum Venezuela 1854, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung.

Alkohol, Aether, Chloroform, Bleiacetat, Eisenchlorid, Salzsäure-Alkohol, Ammoniakflüssigkeit und Bromlösung gaben genau dieselben Reactionen wie bei der Benzoë angegeben.

Schwefelsäure löste mit kirschrother Farbe und verhielt sich diese Lösung zu Alkohol und Wasser wie die der Siambenzoë.

Natroncarbonatlösung verhielt sich auch hier wie bei Benzoë angegeben. Zimmtsäure konnte in allen Proben nachgewiesen werden. Die Prüfungen auf Stickstoff, Schwefel und Umbelliferon, sowie die mit Chlorkalklösung waren auch hier von negativem Resultat.

Die Petroleumätherauszüge sowohl wie die Verdunstungsrückstände desselben zeigten ebenfalls dasselbe Verhalten wie die der Sumatrabenzoë. Die Menge des Verdunstungsrückstandes betrug bei der Probe No. 1 bei 17° C. — 8,69°/₀, nachdem dieselbe auf 120° C. erhitzt worden, betrug sie 1,19°/₀ vom Gesammtgewichte der Drogue und war ebenfalls weich und fast geruchlos wie bei der Sumatrabenzoë.

Tolubalsam unterscheidet sich von der Sumatrabenzoë durch die Reactionen gegen Schwefelsäure, von der Siambenzeë durch den Gehalt an Zimmtsäure und die geringe Menge des nicht krystallinischen Petroleumrückstandes.

Anhang I.

Opobalsamum siccum. Ich untersuchte:

1) Opobalsamum siccum aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Ist vollkommen übereinstimmend mit No. 1 des Tolubalsams.

2) Opobalsamum siccum aus der Martiny'schen Sammlung.

Beide Proben verhielten sich gegen Reagentien genau so, wie der feste Tolubalsam.

Die Menge des von Petroleumäther Gelösten betrug bei:

| No. | Bezeichnung der untersuchten Sorte. | 17º C. | 120° C. |
|-----|--------------------------------------|--------|---------|
| 1 | Opobalsamum aus der Sammlung des In- | | |
| 2 | stitutes | 9,30 | 1,04 |
| | lung | 8,75 | 1,07 |

Auch hier waren die Rückstände nach dem Erwärmen weich und fast geruchlos wie beim Tolubalsam und der Sumatrabenzoë.

Diese als Opobalsamum mir vorliegenden Proben sind sowohl nach den physikalischen Eigenschaften wie dem che mischen Verhalten vom festen Tolubalsam nicht verschieden.

Anhang II.

Balsamum tolutanum liquidum lag mir in einer aus der Martiny'schen Sammlung stammenden Probe vor. Ein grünlich brauner Balsam von Terpenthinconsistenz, etwas trübe. Geruch an Perubalsam erinnernd.

Alkohol löste nur etwa zur Hälfte.

Bleiacetat gab mit dieser Lösung einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zum grössten Theil löste.

Eisenchlorid färbte dunkler.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Aether löste bis auf einen geringen Rückstand und wurde diese Lösung auf Zusatz von Alkohol trübe.

Chloroform verhielt sich wie Aether.

Bromlösung gab keine besonderen Erscheinungen.

Salzsäure-Alkohol und Schwefelsäure lösten mit gelbbrauner Farbe und gab die Lösung in Schwefelsäure mit Alkohol eine trübe violett gefärbte Mischung. Wasser der Schwefelsäurelösung zugefügt, fällte Harz in schmutzig violett gefärbten Flocken.

Zimmtsäure liess sich nachweisen.

Schwefel, Stickstoff und Umbelliferen konnten nicht dargethan werden.

Chlorkalklösung verhielt sich negativ.

Der Petroleumätherauszug war farblos und gab mit Jodlösung keine Färbung.

Der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges war flüssig und enthielt keine Krystalle.

Chloralreagens färbte allmählig hell violett.

Schwefelsäure färbte gelbbraun an den Rändern roth werdend.

Fröhde's Reagens verhielt sich ebenso.

Die Fällbarkeit der Aetherlösung des flüssigen Tolubalsams durch Alkohol, sowie die gelbbraun gefärbte Lösung in Schwefelsäure und endlich die hellviolette Färbung des Petroleumätherauszuges durch Chloralreagens sind als Unterschiede von dem mir vorliegenden festen Tolubalsam anzuführen.

Anhang III.

Balsamum Rakasir hatte ich in 2 Proben zu untersuchen.

- 1) Balsamum Rakasir von Murray aus der Martiny'schen Sammlung. Gelbbraunes, zwischen den Fingern zerreibliches Harz von schwachem Geruche. Beigemengt finden sich Kürbisschaalenstücke, an denen auch Harz haftet.
- 2) Balsamum Rakasir aus der Martiny'schen Sammlung.

Auch diese Probe ist in einer Kürbisschaale und zeigt sowohl den Geruch wie alle anderen Eigenschaften, dass die vorliegende Probe Tolubalsam ist.

Alkohol löste vollkommen.

Bleiacetat gab mit dieser Lösung bei No. 1 keine Veränderung. No. 2 gab einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zum Theil löste.

Eisenchlorid färbte grünlich oder grün.

Ammoniakflüssigkeit gab eine trübe Mischung.

Aether löste bis auf einige weisse Flocken, die auf Zusatz von Alkohol sich lösten.

Chloroform löste No. 1 unvollkommen, No. 2 vollkommen.

Bromlösung gab keine Reaction.

Salzsäure-Alkohol löste mit rothbrauner Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure löste No. 1 mit brauner und No. 2 mit kirschrother Farbe. Diese Lösungen mit Alkohol versetzt gaben bei No. 1 eine trübe braune, bei No. 2 eine klare violett gefärbte Mischung. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung bei No. 1 weisslich, bei No. 2 violett gefärbte Flocken.

Natroncarbonatlösung löste No. 1 schon zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur, No. 2 wurde nicht angegriffen. Kochte man mit der Sodalösung, so wurde No. 1 zum grössten Theil gelöst; No. 2 gab hierbei einen gelblichen Auszug. Beim Uebersättigen mit Essigsäure wurde bei No. 1 Harz in Flocken gefällt, bei No. 2 war nur eine Trübung wahrzunehmen.

Zimmtsäure konnte nur in No. 2 nachgewiesen werden. Die Prüfung auf Schwefel, Stickstoff und Umbelliferon gab ein negatives Resultat.

Petroleumäther gab einen farblosen Auszug, der Jodlösung nicht veränderte.

Chloralreagens färbte allmählig grünlich.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens gelbbraun. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, dass nur die erste Probe ächt ist und ich demnach als dem Rakasir-

balsam charakteristisch halte

1) die Grünfärbung mit Eisenchlorid,

- das Verhalten gegen Salzsäure-Alkohol, Chloral und gegen Sodalösung,
 - 3) das Fehlen der Zimmtsäure.

XIX. Storax liquidus. Ich untersuchte:

- 1) Storax liquidus aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes.
 - 2) Storax liquidus aus derselben Sammlung.
 - 3) Storax liquidus, 1870 aus St. Petersburg bezogen.

Alkohol, Aether, Aether-Alkohol, und Chloroform lösten zum Theil mit gelbbrauner Farbe.

Bleiacetat gab mit dem in Alkohol gelösten Storax liquidus einen starken Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löste.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung grün.

Ammoniakflüssigkeit gab eine trübe Mischung.

Der ätherische Auszug mit Alkohol versetzt, wurde trübe.

Bromlösung gab mit dem in Chloroform gelösten Theil des Balsams keine Veränderung.

Salzsäure-Alkohol färbte sich in Berührung mit dem flüssigen Storax gelblich, allmählig in Braun übergehend.

Conc. engl. Schwefelsäure gab eine gelbbraune Mischung, welche nach Zusatz von Alkohol trübe, braun gefärbt und allmählig in missfarbig Rothviolett sich änderte. Wasser der Schwefelsäuremischung zugefügt, bewirkte Ausscheidung von braunen Flocken.

Natroncarbonatlösung blieb beim Schütteln mit dem flüssigen Storax farblos und wurde dieser Auszug beim Uebersättigen mit Essigsäure nur schwach trübe. Kochte man den Storax mit der Sodalösung, so färbte sich diese gelb und wurde durch Essigsäure trübe.

Die Prüfung auf Zimmtsäure ergab bei allen Proben die Anwesenheit desselben.

Stickstoff, Schwefel und Umbelliferen konnten nicht nachgewiesen werden.

Chlorkalklösung gab keine Reaction,

Die Petroleumätherauszüge waren farblos und hinterliessen beim Verdunsten einen fast farblosen und flüssigen Rückstand von intensivem Storaxgeruch.

Jodlösung gab mit den Auszügen eine violette Mischung.

Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand sehr schwach grünlich,

Schwefelsäure gelbbraun in blaugerändertes Kastanienbraun übergehend,

Fröhde's Reagens rothbraun durch kastanienbraun in Olivenbraun.

In folgender Tabelle sind die von Petroleumäther aufgenommenen Mengen zusammengestellt:

| No. | Bezeichnung der untersuchten Probe. | 17º C. | 120° C. |
|-----|--|--------|---------|
| 1 | Storax liquidus*) aus der Sammlung des Institutes | 59,12 | 52,09 |
| 2 | Storax liquidus aus derselben Sammlung | 43,30 | 32,82 |
| 3 | Storax liquidus 1870 aus St. Petersburg | 54,76 | 47,98 |

Nach dem Erhitzen auf 120°C. waren die Rückstände farblos, fast geruchlos, besassen eine ölige Consistenz und gingen nach einiger Zeit in krystallinischen Zustand über.

Die wichtigsten chemischen Characteristica des flüssigen Storax wären:

- 1) Alkohol und Aether lösen unvollkommen.
- 2) Die ätherische Lösung wird durch Alkohol trübe.
- 3) Schwefelsäure giebt eine gelbbraun gefärbte Mischung.
- 4) Natroncarbonatlösung wird durch Essigsäure schwach trübe.
 - Der Petroleumätherauszug ist farblos.
 - 6) Chloralreagens färbt sehr schwach grünlich.

^{*)} Aus dem mit Petroleumäther erschöpften Rückstand nahm Aether $24,89\,\%_0$, darauf Alkohol $7,08\,\%_0$ und es hinterblieb ein Rückstand, der $8,91\,\%_0$ vom Gewichte des Balsams betrug.

7) Das Vorhandensein von Zimmtsäure.

Von den bis jetzt abgehandelten zimmtsäurehaltigen Balsamen und Harzen unterscheidet sich der flüssige Storax durch die unvollkommene Löslichkeit in Alkohol, sowie durch das Verhalten der ätherischen Lösung zu Alkohol und durch die gelbbraune Mischung mit Schwefelsäure. Nur mit dem flüssigen Tolubalsam zeigt er viele Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber dadurch, dass Chloralreagens den Petroleumätherverdunstungsrückstand hellviolett färbt.

Was eine Verfälschung mit Terpenthin anbetrifft, so lässt sich dasselbe sehr leicht, wie das schon von Hager*) angegeben, durch Petroleumäther nachweisen. Auch würde bei Gegenwart von Terpenthin der Balsam an Natroncarbonatlösung Harz abgeben, der Petroleumätherauszug Jodlösung entfärben und der Verdunstungsrückstand von Chloralreagens roth violett gefärbt werden.

XX. Balsamum Liquidambar habe ich in folgenden Proben untersuchen können:

- 1) Liquidambar aus der Martiny'schen Sammlung. Ein flüssiger, an Consistenz dem officinellen Syrupus Sacchari gleichender Balsam von hellgelblicher Farbe und angenehmen Geruch.
- 2) Ein als Storax liquidus pellucid. bezeichneter und von Prof. Pereira stammender Balsam aus derselben Sammlung. Ist an Farbe und Geruch der unter No. 1 beschriebenen Probe gleich; aber viel dicker an Consistenz (wie Tereb. communis) und verunreinigt durch Beimengung von Pflanzenresten.
- 3) Ein als Storax liquidus mexicanus bezeichneter und von Liquidambarstyraciflua abstammender Balsam, von Schaffner aus Mexico an Martiny gesandt. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 702.
- 4) Liquidambar aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Dieser Balsam, der sich in einer Lehm-

^{*)} Pharmac. Centralhalle 1874. Band XV. p. 161.

flasche von circa 3 Pfund Inhalt) befindet, besitzt einen schwachen Geruch, welcher der Probe No. 1 ähnlich ist. Die der Luft ausgesetzt gewesenen Theile sind fest, durchscheinend, dem Galipot ähnlich, erweichen leicht zwischen den Fingern und entwickeln hierbei einen etwas stärkeren Geruch nach Liquidambar, dem aber auch ein terpenthinartiger beigemengt ist. Im Innern der Flasche ist der Balsam noch weich und trübe. Diese Sorte ist jedenfalls ein Kunstproduct, was auch durch die erhaltenen Reactionen bestätigt wird.

5) Eine als Ambra liquida bezeichnete Probe aus der Martiny'schen Sammlung. Ist der vorigen Probe No. 4 gleich, nur ist sie vollkommen fest, besitzt einen schwächeren Geruch und die Stücke sind trübe.

Alkohol und Aether-Alkohol lösten No. 4 und 5 vollkommen, No. 3 fast vollkommen (schwach trübe) und endlich No. 1 und 2 bis auf einige weisse Flocken.

Bleiacetat gab mit diesen Lösungen bei No. 1 und 2 keine Veränderung, mit No. 3 eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwand und mit No. 4 und 5 einen starken Niederschlag, der auch beim Kochen nicht verschwand.

Eisenchlorid gab bei No. 1 — 3 keine wahrnehmbare Veränderung, No. 4 und 5 wurden grünlich gefärbt.

Ammoniak flüssigkeit der alkoholischen Lösungs zugefügt, gab mit No. 4 und 5 eine klare Mischung, bei No. 1 bis 3 wurde Harz ausgefällt.

Aether und Chloroform lösten No. 4 und 5 vollkommen, No. 2 und 3 fast vollkommen (schwachtrübe) und endlich No. 1 bis auf einige weisse Flocken. Versetzte man die ätherische Lösung mit Alkohol, so entstand bei No. 1 und 2 eine Trübung, bei No. 3, 4 und 5 eine klare Mischung, die bei No. 3 nach Zusatz von viel Alkohol nach einigen Minuten auch trübe wurde.

Bromlösung dem in Chloroform gelösten Balsam zugefügt, entfärbte sich, wurde trübe und färbte sich die Mischung allmählig bei No. 1—3 schwach grün, bei No. 4 und 5 grünlich braun.

Salzsäure-Alkohol färbte sich in Berührung mit dem Balsam gelbbraun.

Conc. engl. Schwefelsäure zeigte dieselben Erscheinungen, wie beim Storax liquidus.

Natroncarbonatlösung färbte sich mit den Proben No. 4 u. 5 schon bei Zimmertemperatur gelblich und wurden aus diesem Auszuge beim Uebersättigen mit Essigsäure Flocken ausgeschieden. No. 1—3 färbten die Sodalösung nicht und wurden diese Auszüge nach Zusatz von Essigsäure nur schwach trübe. Beim Kochen des Liquidambarbalsams mit Sodalösung lösten sich No. 4 und 5 zum grössten Theil, wobei ein deutlicher Terpenthingeruch wahrzunehmen war; No. 1—3 liessen hierbei nur einen den Balsam charakterisirenden Geruch wahrnehmen und färbten den Auszug nur schwach gelblich. Beim Uebersättigen dieser Auszüge mit Essigsäure wurde bei No. 4 und 5 Harz in Flocken gefällt, bei No. 1—3 war hierbei nur eine Trübung wahrzunehmen.

Die Prüfung auf Zimmtsäure ergab ihre Anwesenheit bei No. 1—3 sehr deutlich; bei No. 4 und 5 konnte dieselbe durch den Bittermandelgeruch nicht sogleich erkannt werden, da der terpenthinartige Geruch denselben verdeckte. Erst als der Balsam mit der Sodalösung so lange gekocht worden, bis der Terpenthingeruch vollkommen verschwunden war, und, nachdem er hierauf mit Kaliumhypermanganatlösung versetzt worden, konnte ein deutlicher Geruch nach bitteren Mandeln wahrgenommen werden. Schwefel, Stickstoff und Umbelliferon konnten nicht nachgewiesen werden.

Chlorkalklösung gab keine Reaction.

Die Petroleumätherauszüge waren bei No. 1-3 farblos, bei No. 4 und 5 gelblich. Jodlösung färbte sie sofort roth (bei No. 4 und 5 braun), wobei zugleich eine Trübung wahrzunehmen war.

Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges bei No. 4 und 5 grün in blaugerändertes Violett; bei No. 3 bläulich in blaugerändertes Violett übergehend und No. 1 und 2 sehr schwach grünlich.

Schwefelsäure färbte gelbbraun und ging diese Färbung bei No. 3 in rothbraun mit violettem Rande über.

Fröhde's Reagens färbte ebenfalls gelbbraun.

Folgende Mengen nahm Petroleumäther aus dem Balsamum Liquidambar auf.

| No. | Densishman dan utanah gada | Petroleumäther. | | | |
|------|---|-----------------|---------|--|--|
| 110. | No. Bezeichnung der untersuchten Sorte. | | 120° C. | | |
| 1 | Liquidambar aus der Martiny'schen Samm- | | | | |
| | lung | 60,95 | 40,91 | | |
| 2 | Storax liquidus pellucid. v. Pereira | 33,44 | 22,74 | | |
| 3 | Balsam von Liquidamb. styraciflua | 55,45 | 42,33 | | |
| 4 | Liquidambar aus der Sammlung des In- | | 1 | | |
| | stitutes | 32,04 | 26,04 | | |
| 5 | Ambra liquida aus der Martiny'schen | | • | | |
| | Sammlung | 24,39 | 19,86 | | |

Die auf 120°C. erhitzten Rückstände waren, nachdem sie erkaltet, bei No. 4 und 5 schwach gefärbt und spröde, bei No. 3 halbfest und endlich bei No. 1 und 5 besassen sie dieselben Eigenschaften wie der aus Storax liquidus erhaltene. Sie waren nemlich farblos, ölig und fast geruchlos.

Die abgehandelten Proben des Balsamum Liquidambar lassen sich nach ihrem Verhalten gegen Bleiacetat in 3 Gruppen eintheilen:

- 1) In solche, welche nicht gefällt werden, No. 1 und 2,
- in solche, welche eine Trübung geben, die beim Erwärmen verschwindet, No. 3,
- 3) in solche, welche einen starken Niederschlag geben, der beim Kochen nicht verschwindet, No. 4 und 5.

Die Proben der 1. und 2. Gruppe geben in alkoholischer Lösung mit Ammoniakflüssigkeit eine trübe, die der 3. Gruppe eine klare Mischung. Auch das Verhalten der ätherischen Lösung (in welchem sich No. 4 und 5 vollkommen, während die Uebrigen sich bis auf einige weisse Flocken darin lösen) zu Alkohol theilt die vorliegenden Liquidambarproben in solche, welche dabei eine trübe — die der ersten Gruppe No. 1 und 2 —, und in solche, welche eine klare Mischung —

die 2. und 3. Gruppe No. 3—5 — geben. Ebenso kann man das Verhalten des Chloralreagens gegen den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges zur Unterscheidung der Liquidambarproben benutzen. Die erste Gruppe (No. 1 und 2) werden dadurch schwach grünlich, die 2. Gruppe, also der Balsam von Liquidambar styraciflua, wird bläulich in Violett mit blauem Rande und endlich die dritte Gruppe (No. 4 und 5) grünlich in blaugerändertes Violett gefärbt. Auf Grund der erhaltenen Reactionen möchte ich behaupten, dass die Proben der dritten Gruppe No. 4 und 5 Kunstproducte, welche aus Coniferenbalsamen und Liquidambarbalsam dargestellt worden, sind.

Anhang.

Storax calamitus lag mir in folgenden Proben vor:

- 1) Storax calamitus in massis aus der Martiny'schen Sammlung und mit folgenden Bemerkungen versehen. "Eine sehr geschätzte Sorte, die sich früher im Handel befand. Tinctur hellweingelb und von starkem Geruche, Rückstand gering, bestehend aus unlöslichem Harze und farblosem Holzmehle." Unregelmässig geformte, sehr harte Masse von schwarzer Farbe, auf dem Bruche keine mit dem blossen Auge wahrnehmbaren Gewebereste zu bemerken.
- 2) Storax calamitus in massis ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung und mit Bemerkung "eine sehr alte Sorte" versehen. Wie die vorige Probe.
- 3) Storax calamitus; Martiny giebt zu dieser Probe folgende Notiz: "Diese Sorte kommt in neuester Zeit hie und da als Storax in granis vor. Ist dieselbe Sorte, von der Martius sagt, dass sie durch Abdampsen des Storax liquidus bereitet werde. Tinctur weingelb. Das Meiste bleibt ungelöst als braune, pulverige Masse von erdiger und holziger Beschaffenheit."

Unregelmässige, fast vierkantige Stücke von brauner Farbe, die auf dem Bruche ein blasiges Gefüge zeigen. Zwischen den Fingern ziemlich leicht erweichend.

- 4) Storax mexicana spur. (Storax bogotensis des Bonastre) aus der Martiny'schen Sammlung. Siehe Encyclopädie, Band II, pag. 702.
- 5) Storax calamitus ebenfalls aus obiger Sammlung stammend und mit folgender Bemerkung versehen: "Eine gute Sorte Scobs storacina. Tinctur weinroth. Rückstand rothes Holzpulver (Sandelholz)." Theile eines tafelförmigen Stückes, das auf der einen Seite die Eindrücke vom Presstuch zeigt von rother, dem Sandelholz ähnlicher Farbe und angenehmem Geruche.
- 6) Storax calamitus antiq. aus derselben Sammlung mit folgender Bemerkung versehen "Tinctur dunkelroth (wie Rothwein) und von starkem angenehmen Geruche. Rückstand röthliches Holzmehl." Rothbraune, erbsen bis bohnengrosse unregelmässige Stücke, welche an einzelnen Stellen weisse Pünktchen zeigen (aus Krystallen bestehend). Zwischen den Fingern allmählig erweichend.
- 7) Storax calamitus, Martiny hat bei dieser Probe folgendes bemerkt "eine feine ältere Sorte. Tinctur gelblich hellbraun, Rückstand Holzfaser und braunes Holzmehl." Graubraun gefärbte, zwischen den Fingern schwer erweichende unregelmässige Körner. Einzelne derselben mit einem weissen Ueberzuge (Krystalle) versehen.
- 8) Storax calamitus. Von Martiny mit folgender Bemerkung versehen: "Kommt in Norddeutschland häufig als Storax in granis vor. Tinctur hellbraun, Rückstand Holzfaser." Dunkelbraun gefärbte, erbsen bis wallnussgrosse, beinahe kugelförmige Stückchen, welche zwischen den Fingern leicht erweichen.
- 9) Storax calamitus aus der Martiny'schen Sammlung und mit der Bemerkung: "Eine feine Sorte, die 1844 im Handel gewesen. Tinctur trübe rothweinfarbig, Rückstand Holzfaser." Weiche schwarzbraun gefärbte Masse, welche aus lauter Holzfasern, die vom Balsam zusammengehalten werden, besteht. Von angenehmem Geruche.
- 10) Storax calamitus aus Frankfurt, ebenfalls aus obiger Sammlung und mit der Bemerkung: "Diese Sorte ist

dieselbe, welche Guibourt rothbraunen Storax (Storax rougebrun) nennt. Tinctur weingelb, Rückstand feine Holzsplitterchen." Viereckiges Stück von schwarzbrauner Farbe mit dem Messer schneidbar, sehr ähnlich der Probe No. 9.

- 11) Storax calamitus vor circa 80 Jahren im Handel gewesen, aus einer alten Apotheke. Lebhaft rothbraun gefärbte, unregelmässig geformte Körner, welche zwischen den Fingern erweichen. Die alkoholische Tinctur ist hellgelb gefärbt und der Rückstand rothbraun. Nachdem die organische Substanz durch Glühen zerstört worden, bleibt eine grosse Menge von Eisenoxyd nach.
- 12) Storax calamitus, wie er jetzt im Handel erscheint, aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Braune zwischen den Fingern zerreibliche Masse aus sehr viel Holzfaser bestehend und von schwachem Geruche. Tinctur hellbraun.
- 13) Storax calamitus, 1875 aus St. Petersburg bezogen. Der vorigen Probe No. 12 ähnlich, nur sind die einzelnen Körnchen mit einem weissen, wie Schimmel aussehenden Ueberzug versehen. Dieser Ueberzug erwies sich unter dem Mikroskop als aus nadelförmigen Krystallen bestehend. Tinctur hellgelbbraun gefärbt.

Bleiacetatlösung gab mit der alkoholischen Tinctur bei No. 1—3, 9—13 einen gelblichen, bei No. 6 und 8 einen rothen, bei No. 5 einen violetten Niederschlag und endlich bei No. 4 und 7 eine Trübung. Diese Trübungen und Niederschläge lösten sich nicht beim Kochen.

Eisenchlorid färbte die Tinctur von No. 3-10 bräunlich, No. 1, 2, 11-13 grün.

Ammoniakflüssigkeit bewirkte eine Ausscheidung von Harz.

A e the r färbte sich gelb oder gelbbraun mit No. 1—4, 6-13; No. 5 gab einen gelben; grün fluorescirenden Auszug. Versetzte man diese Auszüge mit Alkohol, so wurden dieselben bei No. 1, 2, 5, 9—11 trübe; No. 3, 4, 6-8, 12 und 13 gaben eine klare Mischung.

Die Chloroformauszüge waren bei No. 1—4 und 7—13 gelb oder gelbbraun, bei No. 6 roth und bei No. 5 goldgelb, mit grüner Fluorescenz*) gefärbt.

Bromlösung änderte diese Farbe bei No. 5 in roth, bei den Uebrigen war keine besondere Erscheinung wahrzunehmen.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit No. 5 — 7 roth, mit No. 1 — 4 und 8 — 13 gelb in Gelbbraun übergehend.

Conc. engl. Schwefelsäure färbte sich mit No. 3—5, 9—13 gelbbraun oder braun, mit No. 1, 2, 6—8 rothbraun und gaben diese Lösungen mit Alkohol eine braune oder rothbraune trübe Mischung. Wasser der Schwefelsäurelösung zugefügt, zeigte dieselben Erscheinungen wie beim Storax liquidus.

Natroncarbonatlösung färbte sich entweder nicht oder schwach bräunlich (No. 4 und 8). Diese Auszüge mit Essigsäure übersättigt, blieben klar. Beim Kochen des Storax calamitus mit der Sodalösung wurden bräunlich (bei No. 5 rothviolett) oder gelblich gefärbte Auszüge erhalten, wobei das Harz schmolz. Essigsäure bewirkte in diesen Auszügen beim Uebersättigen geringe Trübung.

Zimmtsäure konnte auch hier überall nachgewiesen werden.

Schwefel und Stickstoff enthielten No. 3, 4, 6-8. Stickstoff, aber keinen Schwefel No. 5, 9 und 10.

Schwefel- und stickstofffrei waren No. 1, 2, 11-13.

Umbelliferon konnte bei keiner Probe nachgewiesen werden.

Chlorkalklösung verhielt sich negativ.

Die Petroleumätherauszüge waren farblos und veränderten die Farbe der Jodlösung nicht. Der Verdun-

^{*)} Die Fluorescenz, das Verhalten der Bromlösung und andere Eigenthümlichkeiten von No. 5 sind durch das in ihr vorhandene Sandelhobedingt. (Vergl. Ph. Ztschr. f. Russl. Jahrg. 16. p. 36.)

Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 335 stungsrückstand dieser Auszüge war farblos, flüssig und besass den eigenthümlichen Geruch des Storax.

Chloralreagens färbte nur den Rückstand von No. 5 und 6 schwach gelblich, die Uebrigen nicht.

Conc. reine Schwefelsäure färbte gelbbraun und ging diese Färbung allmählig bei No. 4-10 in schmutzig Rothviolett über.

Fröhde's Reagens färbte ebenfalls gelbbraun, in Olivengrün übergehend.

Den mit Petroleumäther erschöpften Rückstand habe ich hierauf mit Aether, dann mit 95% igem Alkohol und endlich mit Wasser behandelt. Der nach diesen Behandlungen hinterbliebene Rückstand wurde, nachdem er bei 120% C. getrocknet worden, gewogen. Die erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Bezeichnung der Sorte. | | | | | leum- ier. | Aether. | Alko- hol. | Was- ser. | Rück- stand. | | |
|------------------------|-----------|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---|------------------|------------------|---|------------------|
| Storax | calamitus | | | | | | | 43,47 | 15,95 | 1,20 | 24,67 |
| - | - | | | | • | | | 37,42 | 11,35 | 1,68 | 26,95 |
| - | - | | | | | 15,73 | 15,03 | 32,78 | 4,72 | 3,96 | 42,99 |
| - | mexicanus | 8p | ur. | | | 1,69 | 1,12 | 10,77 | 5,87 | 10,09 | 70,01 |
| - | calamitus | | | | | 12,81 | 12,44 | 15,37 | 6,36 | 3,50 | 58,87 |
| - | - | a | ntic | 1. | | 13,87 | 12,89 | 12,93 | 13,99 | 3,79 | 53,07 |
| - | - | | | ٠. | | 6,68 | 5,80 | 14,12 | 13,25 | 9,94 | 54,02 |
| - | - | | | | | 22,72 | 19,57 | 19,19 | 6,66 | 3,47 | 44,97 |
| - | - | 18 | 344 | | | 31,33 | 28,78 | 18,59 | 2,56 | 4,06 | 36,21 |
| _ | - | | | | | 33,43 | 31,09 | 25,49 | 7,16 | 9,25 | 23,23 |
| - | - | | | | | | | 6.74 | | | |
| - | - | | | | | | | , , | | | |
| | | Storax calamitus mexicanus | Storax calamitus 13,86 18,49 15,73 1,69 16,73 1,67 1,69 13,87 1,69 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 13,87 1844 13,37 13,95 13,95 | Storax calamitus | Storax calamitus | Bezeichnung der Sorte. äther. Aether. hol. Storax calamitus | Storax calamitus |

Nach dem Erwärmen auf 120° C. waren die Rückstände des Petroleumätherauszuges bei No. 4, 5 und 11 fest; bei den Uebrigen verhielten sie sich wie schon beim Storax liquidus angegeben, d. h. sie waren flüssig, ölig und wurden nach längerer Zeit (ca. 1 Woche) krystallinisch.

Das von Aether Extrahirte war fest, gelbbraun oder rothbraun gefärbt und gab in alkoholischer Lösung mit alkoholischen Lösungen von Blei- und Kupferacetat starke Niederschläge. Der Rückstand des Alkoholauszuges löste sich zum Theil in Wasser und gab Eisenchlorid mit dieser Lösung einen grünlich braunen Niederschlag. Ebenso wurde dadurch bei No. 1—2, 4—6, 8—11 Fehling'sche Lösung (namentlich war starke Reduction bei No. 4, 8—10) reducirt; bei No. 3, 7 und 12 konnte keine Reduction wahrgenommen werden.

Der Rückstand des Wasserauszuges war gelblich oder braun gefärbt und reducirte ihn beim Kochen die Fehling'sche Lösung mehr oder weniger stark.

Auf Grund der erhaltenen Reactionen lassen sich die vorliegenden Proben des Storax calamitus in mehrere Gruppen eintheilen:

- I. Der ätherische Auszug wird durch Alkohol getrübt.
 - A. Chloroformauszug goldgelb mit grüner Fluorescenz. Bromlösung ändert die Farbe in roth, wobei die Fluorescenz verschwindet.

Storax calamitus No. 5.

- B. Chloroformauszug gelb oder gelbbraun ohne Fluorescenz.
 - 1) Eisenchlorid färbt den alkoholischen Auszug grün. Storax calamitus in massis No. 1 u. 2.
 - 2) Eisenchlorid färbt den alkoholischen Auszug bräunlich.
 - a) Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbbraun in schmutzig Rothviolett übergehend.

Storax calamitus No. 9 u. 10.

 Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbbraun, welche Färbung sich nicht ändert.

Storax calamitus No. 11.

- II. Der ätherische Auszug giebt mit Alkohol eine klare Mischung.
 - A. Eisenchlorid färbt den alkoholischen Auszug grün. Storax calamitus No. 12 u. 13.
 - B. Eisenchlorid färbt den alkoholischen Auszug bräunlich.
 - 1) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Tinctur einen rothen Niederschlag.

a) Chloroformauszug ist roth gefärbt.

Storax calamitus antiq. No. 6.

- b) Chloroformauszug ist gelb oder gelbbraun gefärbt.
 - aa) Der alkoholische Auszug giebt an Wasser Zucker ab.

Storax calamitus No. 8.

- bb) Der alkoholische Auszug enthält keinen Zucker. Storax calamitus No. 7.
- 2) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Tinctur einen gelblichen Niederschlag.
 - a) Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbbraun.

Storax calamitus No. 3.

b) Schwefelsäure färbt ebenfalls gelbbraun, die Färbung wird allmählig schmutzig rothviolett.

Storax mexican. sp. No. 4.

- XXI. Balsamum peruvianum nigrum lag mir in 3 Proben vor.
- 1) Balsamum peruvianum nigr., aus der Martiny'schen Sammlung. Dünnflüssig und von sehr feinem Geruch.
- 2) Balsamum peruvianum nigr., von Pereira mit der Bezeichnung "Storax liquidus" an Martiny gesandt. Eine sehr dünnflüssige Probe von ausgezeichnetem Geruch.
- 3) Balsamum peruvianum nigr., aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Dickflüssiger als die vorhergehenden Proben und nicht so gut riechend, vor circa 8 Jahren gekauft.

Alkohol gab mit dem Perubalsam eine fast klare Lösung.

Bleiacetat dieser Lösung zugefügt, gab einen starken gelblich gefärbten Niederschlag, der beim Erwärmen nicht verschwand.

Eisenchlorid färbte die Lösung des Balsams in Alkohol grün.

Ammoniak flüssigk eit der alkoholischen Lösung zugefügt, bewirkte eine Ausscheidung.

Aether und Aether-Alkohol lösten zum Theil.

Die ätherische Lösung gab mit Alkohol eine klare Mischung.

Chloroform löste den Balsam klar.

Bromlösung gab damit keine besonderen Erscheinungen.

Salzsäure-Alkohol löste den Balsam mit gelblicher in braun übergehender Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure gab eine braunroth gefärbte Mischung, welche mit Alkohol eine trübe, missfarbig violett gefärbte Flüssigkeit bildete. Wasser fällte aus der Schwefelsäuremischung Harz in schmutzig violett gefärbten Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich beim Schütteln mit dem Balsam gelb. Beim Uebersättigen dieses Auszuges mit Essigsäure konnte nur eine schwache Trübung bemerkt werden. Kochte man den Balsam mit der Sodalösung, so färbte sich letztere intensiv gelb und wurde dann beim Uebersättigen mit Essigsäure stärker trübe, als der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Auszug.

Zimmtsäure konnte nachgewiesen werden.

Die Prüfungen auf Schwefel, Stickstoff und Umbelliferon gaben negative Resultate.

Chlorkalklösung gab keine Reaction.

Petroleumäther gab einen schwach gelblich gefärbten Auszug.

Jodlösung gab mit diesem Auszuge anfangs eine violett gefärbte klare Mischung, welche nach einigen Minuten trübe wurde und in roth überging.

Beim Verdunsten des Petroleumätherauszuges hinterblieb ein hellgelb gefärbter flüssiger Rückstand, welcher intensiv nach dem Balsam roch.

Chloralreagens färbte diesen Rückstand allmählig schwach grünlich.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten gelbbraun und ging diese Färbung von den Rändern aus allmählig in rothviolett über.*)

Die Menge des Verdunstungsrückstandes des Petroleumätherauszuges ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

| No. | | | | Rückstand. | | | | | | |
|-----|------------------------|------------|-------|------------|---|---|--|---|--------|---------|
| | Bezeichnung der Sorte. | | | | | | | | 17º C. | 120° C. |
| 1 | Balsamum | peruvianum | nigr. | | | | | | 63,55 | 24,73 |
| 2 | | | - | | 4 | | | | 64,00 | 23,97 |
| 3 | | | - | 3 | 1 | - | | 1 | 62,35 | 33,35 |

Nach dem Erwärmen auf 120° C. waren die Rückstände schwach gelblich gefärbt, fast geruchlos und flüssig. Sie verhielten sich auf Papier wie Fett und wurden nach längerem Stehen an der Luft zum Theil krystallinisch.

Anhang.

Balsamum peruvianum album lag mir in einer von Prof. Pereira an Martiny gesandten Probe vor. Sie trägt die eigenhändige Aufschrift Pereira's "Balsamum album obtained from the fruit of the Myrospermum pubescens DC. From the Balsam coast St. Salvador."

Alkohol, Aether und Aether-Alkohol lösten den Balsam bis auf einen flockigen, weissen Rückstand, der sich unter dem Mikroskop als aus amorpher Substanz bestehend erwies.

Bleiacetat gab mit dem in Alkohol gelösten Theil des Balsams keine Veränderung.

Eisenchlorid färbte grünlichbraun.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Tinctur eine trübe Mischung.

Alkohol der ätherischen Lösung zugefügt, bewirkte Ausscheidung von Flocken.

^{*)} Cinnameïn aus der Präparaten-Sammlung des pharmaceutischen Institutes zeigte ein ganz gleiches Verhalten gegen Schwefelsäure.

Chloroform löste den weissen peruvianischen Balsam vollkommen.

Bromlösung färbte diese Lösung kirschroth.

Salzsäure-Alkohol löste den Balsam mit ziegelrother Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure gab eine gelbbraun gefärbte Mischung. Alkohol gab mit dieser Lösung eine trübe braun gefärbte Mischung. Wasser der Schwefelsäurelösung zugefügt, fällte Harz in braun gefärbten Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich in Berührung mit dem Balsam bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Kochen wurde ein hellgelb gefärbter Auszug erhalten.

Essigsäure liess beim Uebersättigen dieser Auszüge keine Veränderung wahrnehmen.

Chlorkalklösung verhielt sich negativ.

Zimmtsäure, Schwefel, Stickstoff und Umbelliferon konnten nicht nachgewiesen werden.

Der Petroleumätherauszug war hellgelb gefärbt und gab mit Jodlösung eine braun gefärbte und trübe Mischung.

Chloralreagens färbte den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges kirschroth in violett.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens lösten mit gelbbrauner Farbe.

Die Menge des von Petroleumäther Gelösten betrug, nachdem bei 120° C. getrocknet worden, 32,83 % vom Gewichte des Balsams und war derselbe spröde, geruchlos und amorph.

Auch hier will ich der besseren Uebersicht wegen die wichtigeren Reactionen sowohl des schwarzen, wie auch des weissen peruvianischen Balsams zusammenstellen:

| No. | Reagentien. | Bals. peruv. nigr. | Bals. peruv. alb. |
|-------------|---|-----------------------|------------------------|
| 1 | Alkohol löst | vollkommen | unvollkommen. |
| 2 | Die ätherische Lösung mit Alkohol | klar | trübe. |
| 3 | Bleiacetat | Niederschlag | keine Veränderung. |
| 4 | Bromlösung | keine Veränderung | kirschroth. |
| 4 5 | Salzsäure - Alkohol | gelbbraun | ziegelroth. |
| | Zimmtsäure | vorhanden | nicht vorhanden. |
| 7 | Chloralreagens | sehr schwach grünlich | kirschroth in violett. |
| 6 7 8 | Verdunstungsrück- stand des Petroleum- ätherauszuges nach | | |
| | dem Erwärmen ist | flüssig | fest. |

Wie die angeführten Thatsachen zeigen, besitzen wir schon in dem Verhalten des Alkohols und der Aetherlösung zu Alkohol ein Unterscheidungsmittel des weissen vom schwarzen peruvianischen Balsam. Noch besser und auffallender ist das Verhalten der Balsame zu Salzsäure-Alkohol, der alkoholischen Lösung zu Bleiacetat, der Lösung des Balsams in Chloroform zur Bromlösung und endlich das Verhalten des Petroleumätherverdunstungsrückstandes zum Chloralreagens. Auch das Vorhandensein der Zimmtsäure in dem schwarzen peruvianischen Balsam und das Fehlen derselben im weissen kann als Unterscheidungsmerkmal dienen.

Wie das Verhalten des Petroleumäthers zeigt, kann dasselbe nicht allein zu einer Unterscheidung des weissen vom schwarzen peruvian. Balsam, sondern auch zum Nachweise von Verfälschungen und zur Werthbestimmung dienen.

Der bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibende Rückstand des Petroleumätherauszuges muss bei einem guten Balsamum peruvianum nigrum mindestens 60 % vom Gesammtgewichte des Balsams betragen und beim Erwärmen auf 120° C. höchstens 30 % eines schwach gelblich gefärbten und flüssigen Rückstandes hinterlassen. Ist er fest und stark gefärbt, so könnte das auf eine Verfälschung mit dem weissen

Balsam, dem Canadabalsam, dem Copaivabalsam oder dem Terpenthin deuten.

Bei einer Verfälschung mit dem peruvianischen Balsam oder dem Canadabalsam würde der Balsam sich nicht vollkommen in Alkohol lösen und der Aetherauszug durch Alkohol getrübt werden. Bei Gegenwart von weissem peruvianischem Balsam würde die Lösung des Balsams in Chloroform durch Bromlösung kirschroth gefärbt und der Rückstand des Petroleumätherauszuges von Chloralreagens kirschroth in violett, bei Gegenwart von Canadabalsam aber rothviolett gefärbt werden.

Terpenthin und Copaivabalsam könnten durch Natroncarbonatlösung nachgewiesen werden,

Ausser dem angeführten Verhalten des Petroleumäthers kann noch als Characteristicum eines guten schwarzen peruvianischen Balsams die vollkommene Löslichkeit in Alkohol und die Nichtfällbarkeit der ätherischen Lösung durch Alkohol angeführt werden. Entsteht durch Alkohol in der ätherischen Lösung eine Trübung und ist der auf 120°C. erhitzte Rückstand des Petroleumätherauszuges flüssig (wie beim echten Balsam), so deutet das auf die Anwesenheit von Storax liquidus, mit dem, wie Schwanert (Hager, Untersuchungen Band II pag. 573) nachgewiesen, in letzterer Zeit Perubalsam verfälscht worden. Dieses Verhalten der ätherischen Lösung zu Alkohol tritt noch deutlich bei Gegenwart von 10°/₀ Storax liquidus, wie ich mich experimentell überzeugt habe, ein. Es ist möglich, dass man noch geringere Mengen wird nachweisen können.

(Schluss im nächsten Hefte.)

B. Monatsbericht.

Verschwinden des Ammoniaks im meteorischen Wasser.

Houzeau macht darauf aufmerksam, dass der längst constatirte Ammoniakgehalt vieler Wasser, besonders auch des in der Nähe von Volkscentren gefallenen Regenwassers allmählig abnimmt, selbst wenn das fragliche Wasser in vollkommen luftdicht geschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Beschleunigt wird dieses Verschwinden des Ammoniaks durch das Licht, findet aber auch in dessen Abwesenheit, wenn freilich ungleich langsamer statt. Houzeau verspricht in einer zweiten Arbeit mitzutheilen, was dabei aus dem verschwindenden Ammoniak wird. (Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Serie. Tome XXIV. pag. 447.). Dr. G. V.

Unverträglichkeit von chlorsaurem Kali mit Jodkalium.

S. Bidwell hat die Beobachtung gemacht, dass gleichzeitig inverlich gegebenes chlorsaures Kali und Jodkalium Vergiftungserscheinungen hervorzurusen pflegen, während jedes einzelne in gleicher Dosis gegeben ohne Nachtheil ertragen wird. Wenn daher auch beim Kochen einer gemeinschaftlichen Lösung beider Salze sich keinerlei Zersetzung bemerklich macht, so muss angesichts der beobachteten Intoxicationserscheinungen, welche genau diejenigen des jodsauren Kali's sind, gleichwohl angenommen werden, dass im Thierkörper die Umsetzung des Jodkaliums und chlorsauren Kalis in Chlorkalium und jodsaures Kali stattfinde. Bidwell warnt daher vor gedachter Combination bei Darreichung von Arzneimitteln. (New Remedies, New-York. July 1876. pag. 214.).

Fabrikation wasserfreier Schwefelsäure.

Messel und Squire lassen zur Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid die Dämpfe der gewöhnlichen Schwefelsäure durch ein weiss glühendes Platinrohr gehen, worin sie sich in Wasser, Sauerstoff und Anhydrid der schwefeligen Säure zersetzen.

Das Gasgemenge streicht nun durch ein Schlangenrohr, in welchem sich der grösste Theil des Wassers verdichtet, um dann die letzten Mengen desselben beim Leiten über Coaks, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet wurden, zu verlieren. Das so getrocknete Gemenge von SO² mit O wird jetzt durch ein zweites mit Platinschwamm gefülltes und zur dunkeln Rothgluth erhitztes Platinrohr geleitet, in welchem die Vereinigung Beider zu Schwefelsäureanhydrid zu Stande kommt, das nunmehr in einer Reihe tubulirter Kolben aufgefangen wird. (Bulletin de la Société Chimique de Paris, extr. from The Chemic. News. Tome XXXIII. pag. 99.).

Dr. G. V.

Zur Schwefelsäurefabrikation.

Bekanntlich geschieht die Concentration der Schwefelsäure, die die Bleipfannen passirt hat, gegen Ende ebenso wie die Destillation der Säure in Gefässen von Platin. Scheurer-Kestner beschäftigte sich, angeregt durch eine seitens A. W. Hofmans früher geschehene Aeusserung, mit der Frage, ob und eventuell in welcher Menge Platin von der Schwefelsäure aufgelöst wird. Ferner suchte er die Ursachen auf, die diese Auflösung begünstigten, sowie er auch Versuche anstellte, durch welche Mittel dem so schädlichen und verlustbringenden Einfluss der Schwefelsäure vorgebeugt Er fand, dass das Lösungsvermögen der Schwefelsäure für Platin um so grösser sei, je mehr diese noch von der Bleikammer herrührende Oxydationsstufen des Stickstoffs ent-Ferner bestätigte er das Vortheilhafte eines Ammoniumsulfatzusatzes beim Eindampfen und schliesslich stellte er fest, dass eine mit schwefliger Säure verunreinigte Schwefelsäure - diese Verunreinigung schliesst selbstredend die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs aus - das Minimum von Lösungscapacität für Platin besitzt.

Einen Zusammenhang mit dem Gehalt der Säure wies Scheurer als in der Weise bestehend nach, dass das Lösungsvermögen bei der Steigerung des Gehaltes von 94 % auf 97 bis 98 % versechsfacht wird. Ein Platinkessel, der anfangs 30 Kilog. wog, hatte, nachdem 180,000 Kilog. 97 — 98 % Säure darin eingedampft waren, 6,070 g. Platin per Tonne Säure verloren. (Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Sér. Tom. XXIII. p. 437.).

Dr. E. H.

Einwirkung trockner gasförmiger Salzsäure auf Sulfate.

Nach C. Hensgen wird K^2SO^4 sowohl in der Kälte wie bei gewöhnlicher Temperatur von trockner gasförmiger HCl nicht angegriffen. Bei einer Temperatur von 360^0 liess sich in dem vorgelegten Wasser schon eine wägbare Menge H^2SO^4 nachweisen; eine vollständige Zersetzung tritt jedoch erst bei höherer Temperatur ein: $K^2SO^4 + 2HCl = 2KCl + H^2SO^4$. Entwässertes Natriumsulfat verhält sich ebenso, wogegen das gewöhnliche $Na^2SO^4 + 10H^2O$ schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strom von Salzsäuregas vollständig in Chlornatrium übergeht.

Wasserfreies Lithiumsulfat Li² SO⁴ lässt sich unter denselben Bedingungen, wie die beiden obigen Sulfate zersetzen und in Chlorid überführen; Li² SO⁴ + H²O ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es schmilzt in seinem Krystallwasser und nimmt die Salzsäure unter beträchtlicher Erwärmung auf. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1671.). C. J.

· Das Atomgewicht des Selens

ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen und beziehungsweise Bestimmungen von Otto Pettersson und Gustav Ekmann gewesen. Sie präcisiren das Atomgewicht des Selens auf 79,08 mit dem Bemerken, dass die erste Decimalstelle sicher, die zweite als annähernd richtig zu betrachten ist. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1210.). C. J.

Boraxvorkommen in Californien.

Ueber massenhaftes Vorkommen von krystallisirtem natürlichem Borax in Californien, dessen Erwähnung noch Hager in seinem Commentar zur Pharmacopöa Germanica mit einem

"soll" des Zweifels begleitet, erfahren wir durch amerikanische Journale Näheres. Das betreffende im San Bernandino County gelegene Boraxlager muss als das mächtigste der Welt angesehen werden. Prachtvoll ausgebildete und in den verschiedensten Farben schillernde bis zu 100 Pfund schwere Boraxkrystalle bedecken in bedeutender Mächtigkeit eine Fläche von 2400 Acres, während die gesammte Ausdehnung des Lagers, über welchem eine ganz seichte Wasserschichte ruht, zwölf engl. Meilen in die Länge und fünf in der Breite beträgt. Man beabsichtigt jetzt quer durch diesen Boraxsalzsee eine Eisenbahn anzulegen, um die Ausbeutung zu erleichtern. Die Qualität des hier gewonnenen Borax lässt nichts zu wünschen übrig. (New Remedies, New-York. July 1876. pag. 208.). Dr. G. V.

Bor.

W. Hampe hat die Versuche von Wöhler und Sainte-Claire Deville über das krystallisirte Bor, wie es durch Schmelzen von Aluminium mit Borsäure oder amorphem Bor erhalten werden soll, wieder aufgenommen und erklärt die von jenen als reines Bor angesprochenen Krystalle für Borverbindungen. In dem wir bezüglich der von Hampe sehr genau specialisirten Schmelzmethode auf die Originalarbeit hinweisen, bleibt nur zu erwähnen: dass die Ausbeute bei Anwendung von 200 Borsäure und 100 Aluminium 2-3 g. der schwarzen, und unter veränderten Bedingungen etwasmehr der gelben Krystalle erhalten wird. Beide Substanzen sind härter als der Corund, etwas weniger hart als Wir lassen die wesentlichsten Momente ihr ad ruer Dia-n. Entstehungsbedie Teigenorger Eigenschaften, Entstehungsbedingnisse und Zusammensett wegung folgen in tabellarischer Ordnung:

1) Schwarze Krystalle.

Krystallform: monoklin, nicht ... quadratische, Octaëder quadratisch. (Wöhler und Deville.)

Spaltungsrichtung: nicht ge- ... nichts angegeben. funden

Härte: 9 - 10

Spec. Gewicht: 2,5345

2) Gelbe Krystal mile.

schend.

.... 9 — 10, sehr zerbrechlich,

| 1) Schwarze Krys | talle. | 2) Gelbe Krysta | lle. |
|--|----------|---------------------------|----------|
| Anwesenheit von Kol ihrer Bildung hinde | | zu ihrer Bildu wendig. | ng noth- |
| Zusammensetzung in Po | ocenten: | gef.: Cu = 0,04 b | er.: — |
| gef.: Cu = 0,07 ber. | : | Fe = 0.24 | _ |
| Fe = 0.09 | _ | Al = 13,15 | 13,002 |
| Al = 17,00 | 17,24 | C = 3.76 | 3,783 |
| Bo = 82.84 | 82,76 | $B_0 = 82,81$ | 83,215 |
| Formel: Al B ¹² | | C2 Al3 B48. | |

Das Bor ist aus der Differenz bestimmt, Cu und Fe sind als Verunreinigungen des Aluminiums in die Verbindung gekommen. Die bisherige scheinbare Abweichung des Bors vom Dulong-Petit'schen Gesetz, ist nun leicht erklärlich aus den Wärmebestimmungen mit falschem Material. Die von Kopp für das amorphe Bor gefundene spec. Wärme 0,254, giebt mit dem Atomgewicht des Bors, der Zahl 11, der kleinsten gefundenen Menge Bor in seinen gasförmigen Verbindungen, das Product 2,798, also ein halb so grosses Product, als die übrigen Elemente. Hampe hat bis lang vergebliche Versuche gemacht, krystallisirtes Bor darzustellen. (Ann. Chem. u. Pharm. 183. 1, 75).

Ostruthin.

In der Imperatoriawurzel indet sich nach E. v. Gorup-Besanez, ein triklin krystallisirender Körper, von phenol-, bezw. alkoholartiger Beschaffenheit. Die Ausbeute beträgt im Maximum 0,58% der Wurzel. Die Formel C14 H17O2 giebt seine Zusammensetzung. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°, der Erstarrungspunkt bei 91°C. Es ist ein gelbliches, geruch- und geschmackloses, durch Reiben electrisch werdendes Pulver. Die alkalischen Lösungen zeigen starke blaue Fluorescenz, die darin enthaltenen Verbindungen sind ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht zu isoliren. Mit HCl und HBr liefert es Additionsproducte, mit Eisessig unter Druck ein Monacetylostruthin, in der Kalischmelze werden Essigsäure und Buttersäure, neben Resorcin, erhalten. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in 3 Vol. Wasser liefert es Styphninsäure C⁶ H (NO²)⁸ (OH)². Brom giebt ein Triund Tetrabromsubstitutionsderivat. (Ann. Chem. u. Pharm. 183. 2, 3, 321.).

Die sich im Bilsenkrautextracte ausscheidenden Krystalle

bestehen nach Huguet aus Chlorkalium, welches in regelmässigen Octaëdern und in verschiedenen Modificationen des Würfels auskrystallisirt ist.

Die filtrirte Lösung derselben krystallisirt nicht wieder, es sei denn, dass sie zur Trockne verdampft, calcinirt und der Rückstand in Wasser gelöst werde.

1000 Thle. der 4 untersuchten Bilsenkrautextracte enthielten an:

| 1 | Stoffen | welch | e du | rch die | Wär | me z | erstört | | |
|-------|----------|--------|------|---------|--------|------|---------|--------|-------|
| , | wurder | | | | | | | 685 | Thle. |
| | | | | | | | | 701,5 | |
| | | | | | | | | 777,1 | 7 - |
| | | | | | | | | 761,9 | 1 - |
| 2) | Festem | Rückst | and | 315 | Thle. | mit | 57,7 | | |
| | | | | 298,5 | | | 51,2 | Thln. | KCI |
| | | | | 222,8 | | | 81,12 | | MOI. |
| | | | | 238,0 | 9 - | | 74,60 |) | |
| (Repe | rt. de P | harm. | No. | 18. | Septr. | 1876 | 3. p. | 545.). | Bl. |

Untersuchung eines für gelbes Bienenwachs angebotenen Kunstproductes.

Gustav Hell kam in Besitz eines derartigen Kunstproductes, welches den Schmelzpunkt von 70°C. und das spec. Gew. 0,962 hatte. Dasselbe der Analyse unterworfen, zeigte sich als ein Gemisch aus ungefähr 60°/0 Paraffin und 40°/0 gelben Fichtenharzes, welches in die übliche Form der Wachskuchen gebracht und aussen mit gelbem Bienenwachs überzogen worden war. (Pharmaceut. Post. Jahrg. IX. pag. 218.).

Chemische Bestandtheile des persischen Insecten-Pulvers.

R. Rother hat in den als persisches Insectenpulver in den Handel kommenden gestossenen Blüthen verschiedener Pyrethrumarten drei Säuren gefunden und diese isolirt. Die erste ist grüngelb, öligharziger Natur, wird als Persiceïn bezeichnet, besitzt Geruch und Geschmack des Pulvers, ist in Alkohol, Aether, Benzin leicht, in Wasser kaum, in Chloro-

form gar nicht löslich.

Die zweite Säure, das Persiretin, löst sich nur in Alkohol und heissem Wasser, und bildet mit den Alkalien dunkel braunrothe Salze, aus denen durch Säuren das Persiretin

wieder abgeschieden wird.

Die dritte Säure, das Persicin, ist von hell weinrother Farbe, angenehmem Honiggeruch, anscheinend mehr basisch, da sie mit Blei ein lösliches und ein unlösliches Salz bildet. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren erfährt dieser in Wasser sehr leicht lösliche Körper eine Spaltung in Persiretin und Zucker. (The Chicago Pharmacist. Vol. IX. No. 8. pag. 235, from the Druggists Circular). Dr. G. V.

Gefährliche Zuckerwaare

fand Debrunner in Massillon, Ohio. Diese war in grünes Papier verpackt, und die Untersuchung ergab:

Grösse der Papierstücke 7 : 5 Centim. Durchschnittsgewicht eines Papierstückes . 0,302 g.

Farbenmenge in einem Papierstücke . . 0,062 -

Arsenikmenge (As 2 O 3) in einem Papierstücke 0,032 -

Kupferoxydmenge (CuO) 0,022 -Entsprechende Menge metallischen Kupfers 0,017 -

Die Gefährlichkeit dieser Verpackung liegt auf der Hand.

— Als ein practisches Prüfungsmittel für die Reinheit des Pariser Grün dient Ammoniakflüssigkeit, in welcher sich reines Pariser Grün vollständig löst. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLIX. 4. Ser. Vol. VII. 1877. pag. 14 seq.).

Practische Notizen.

Aquae medicatae prüfte Wesley Trout nach verschiedenen Darstellungsmethoden und giebt den durch Destillation bereiteten den Vorzug. Nach diesen ist das "heiss Wasser Verfahren" das beste und ergiebt reine und kräftige Wässer. Ganz brauchbare Präparate giebt die Anwendung der Elaeosacchara der europäischen Pharmacopöen: man nimmt 15 Tropfen des Oels auf 10,962 g. Zucker, verreibt gehörig und setzt unter fortwährendem Reiben allmählig die erforder-

liche Menge destillirtes Wasser zu. Anwendung von Papierbrei zur Vertheilung der Oele ergiebt die schwächsten Wässer nach Trout's Versuchen, (wahrscheinlich wurde zu viel Papierbrei angewandt). Gereinigte Knochenkohle giebt zusammen mit dem Oel gute Wässer.

Walter Theron Baker hat namentlich mit Zimmtund Campherwasser gearbeitet und giebt zur Darstellung des letztern gekörnter Holzkohle den Vorzug. 1½, Thl. Kohle zu

1 Thl. Campher erwies sich als hinreichend.

Conservirung von Syrupen. Allen Spengler findet, dass ein geringer Zusatz (wie viel?) von Salicylsäure zu Syrup. Scill. comp. diesen monatelang gut erhält, während derselbe Syrup ohne diesen Zusatz sehr bald verdarb.

Löslichkeit von Droguen. Philipp Laver bestimmte den Feuchtigkeitsgehalt in den nachgenannten lufttrockenen, gepulverten Droguen, indem er sie so lange in ein Luftbad bei 43,33° C. brachte, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat; diejenigen, welche ätherische Oele enthalten, wurden in einem luftdichten Behälter über Kalk getrocknet. Der Gehalt an löslichen Bestandtheilen wurde durch Percoliren von 58,464 g. der lufttrockenen Droguen bestimmt, in der Weise wie bei Darstellung von Tincturen. Die Rückstände wurden getrocknet, und die Differenz, nach Abzug des vorher festgestellten Feuchtigkeitsgehalts, als Menge der löslichen Bestandtheile betrachtet. Die Resultate waren:

| 58,464 g. luftrocken. | Ingwer, | Baldrian, | Lobelia, | Columbo, | Sanguinaria, |
|-----------------------|---------------|-----------|----------|----------|--------------|
| verloren beim | | | | | |
| Trocknen | 2,436 | 6,090 | 4,506 | 6,255 | 6,455 g. |
| gaben lösliche | | | | | |
| Bestandtheile | 3,34 9 | 8,465 | 8,891 | 9,196 | 12,971 - |
| | China, | Arnica | , Di | gitalis, | Krameria |
| verloren beim | _ | | • | | |
| Trocknen | 6,090 | 5,96 | 8 4 | l,384 | 3,654 g. |
| gaben lösliche | | | | | |
| Bestandtheile | 9,378 | 11,69 | 3 19 | 9,975 | 26,796 - |
| (American Journ | al of Pho | urm. Vol | XLIX. | 4. Ser. | Vol. VII. |
| 1877. pag. 4 se | | | | | R. |

Löslichkeit der Salicylsäure.

Ein grosses Hinderniss für eine umfangreiche Verwei dung der Salicylsäure zu medicinischen Zwecken liegt in de grossen Schwierigkeit, wässrige, concentrirte Auflösungen de selben herzustellen. 1 Theil C7 H6 O3 löst sich erst in 300 Theilen H2O, aber auch hierbei scheidet sie sich zum Theil bald wieder aus. Der von vielen Practikern angewandte Zusatz von Natriumphosphat ist aber nach Kolbe ganz unstatthaft, da durch die Neutralisirung der Salicylsäure ihre antiseptische Wirkung geradezu aufgehoben wird. Auch das vielfach zur Erhöhung der Löslichkeit angepriesene Glycerin bewährt sich nur dann, wenn es quantitativ vorherrscht; nicht viel besser verhält es sich mit dem Alkohol. B. Kohlmann ist es nun gelungen, durch Ammonacetat die Salicylsäure bis zu 20 % in Lösung zu bringen. Am einfachsten ist folgendes Verfahren: 10 Theile Salicylsäure werden mit 24 Theilen officinellen Salmiakgeist übergossen, durch öfteres Schütteln in Lösung gebracht und nun 16 Theile oder so viel Acetum concentratum zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine schwachsaure Reaction angenommen hat.

Der Geschmack dieser Lösung ist salzig, aber nicht unangenehm. (Journ. f. pract. Chem. 14, 286.). C. J.

Eine concentrirte Lösung von Salicylsäure

war ein lange gefühltes Bedürfniss. Die Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser und scheidet sich aus heisser Lösung beim Erkalten wieder aus, auch eine alkoholische Lösung ist nicht verwendbar, da sich aus ihr bei Wasserzusatz die Säure ausscheidet.

Verschiedene Methoden sind in Vorschlag gekommen, um die Säure löslicher zu machen, namentlich die Anwendung verschiedener Salze, wie orthophosphorsaures Natron, Chlorcalcium, essigsaures Ammoniak u. s. w., und die Lösung der Säure in Glycerin. Aber keine dieser Methoden giebt eine Lösung, die mehr als ½ Procent Salicylsäure enthält. Das Bedürfniss blieb eine concentrirte Lösung der Säure, die beliebige Verdünnung mit Wasser verträgt. Im "Druggist's Circular" wurde Borax und Glycerin empfohlen in dem Verhältnisse 1 Th. Säure zu 16 Th. Glycerin. Dies giebt eine Lösung, die 6 Procent Salicylsäure enthält und in allen Verhältnissen mit Wasser gemischt werden kann. Nach mehrfachen Versuchen kam Mitchell zu der Formel

Reine Salicylsäure 7,308 g. Borax 3,604 -Glycerin q. s. Die Säure und der Borax werden mit 14,616 g. Glycerin gemischt, bis zur Lösung leicht erwärmt, dann so viel Glycerin zugesetzt, dass die ganze Menge 29,232 g. beträgt. Diese Lösung enthält 25 Procent Salicylsäure und kann nach Belieben mit Glycerin, Wasser oder Alkohol verdünnt werden. (American Journal of Pharmacy. Vol. XL VIII. 4. Sér. Vol. VI. 1876. pag. 305.).

Die Lösungen der Salicylsäure.

Der Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak oder Natron wurde zur Erhöhung der Löslichkeit der Salicylsäure in Wasser empfohlen, aber diese Zusätze helfen nur wenig, da eine Lösung von 1 Th. Säure zu 3 Th. Phosphat und 50 Gewichtstheilen Wasser in weniger als 24 Stunden einen starken Bodensatz giebt. Ein Zusatz von 2 Th. schwefelsaurem Natron zu 1 Th. Säure in 50 Th. Wasser giebt in wenigen Stunden einen Niederschlag. 2 Th. Borax zu 1 Th. Säure und 50 Wasser geben in 24 Stunden einen leichten Niederschlag; eine Lösung von 1 Th. Salicylsäure und 1 Th. Borax in 5 Th. Glycerin und 25 Th. Wasser ist beständig, während gleiche Mengen Säure, Borax und Glycerin in 50 Th. Wasser in 24 Stunden einen Niederschlag geben.*) Eine Lösung von 1 Th. Säure zu 2 Th. Borax in 12 Th. Glycerin, in der Wärme dargestellt, ist beständig, aber wenn 1 Th. dieser Lösung mit 3 Th. Wasser verdünnt wird, wodurch sich das Verhältniss zu 2 Th. Säure, 4 Th. Borax, 24 Th. Glycerin und 90 Th. Wasser ändert, so erscheint in wenig Stunden eine Trübung. 1 Th. Säure mit 1 Th. wässrigem Ammoniak (20°) giebt mit 10 Th. Wasser eine beständige Lösung von hellbrauner Farbe, schwachem Ammoniakgeruch, deutlich süssem Geschmack der Säure und schwachsaurer Reaction auf Lackmus.

Salicylsäure ist löslich in dem 10 fachen Gewichte verdünnten Alkohols bei 80° F. (26,67° C.; 21,33° R.), in 1½ Gewichtstheilen Alkohol von 0,835 spec. Gew. und in 2 Gewichtstheilen Schwefeläther. In kaltem Terpenthinöl ist sie fast

^{*)} Schinn beobachtete, dass eine Lösung von gleichen Theilen Borax und Salicylsäure sehr bitter schmecke, was bei zwei Theilen Borax nicht der Fall war. American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 331.

unlöslich, heisses Terpenthinöl löst etwa 5 Procent seines Gewichts. Die alkoholische Lösung hat deutlich saure Reaction auf Lackmus. Ein Zusatz von ½ Procent Salicylsäure zu wässrigen Infusen erhält diese Wochen lang unverändert, derselbe Zusatz zu Syrupen aus Fruchtsäften conservirt diese ebenfalls, während etwa eingetretene Gährung dadurch nicht aufgehoben wird.

Wenn 1 Th. Salicylsäure mit 2 Th. Olivenöl erwärmt wird, so bildet sich eine homogene Mischung, die sich aufstreichen lässt. Nach einiger Zeit scheidet sich beim Stehen das Oel ab, wird aber durch Schütteln leicht wieder mit der Säure vereinigt.

Die zu diesen Versuchen von Charles Becker benutzte Säure war von Schering dargestellt und völlig weiss und geruchlos. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Sér. Vol. VI. 1876. pag. 306 seq.).

Salicylsäure löst sich in eitronensaurer Ammoniaklösung leicht auf.

Cassan löst 2 g. Salicylsäure in 120 g. destill. Wasser, in dem vorher 2-3 g. citronensaures Ammoniak gelöst waren, auf und giebt folgende Vorschrift

a) zu einer Lösung:

Salicylsäure 4 g
Citronensaures Ammoniak
Rum oder Cognac 30 Destillirtes Wasser 164 -

b) zu einer Mixtur:

Salicylsäure 1 g.
Citronensaures Ammoniak 2 Syrup 30 Destillirtes Wasser 120 -

(Répertoire de Pharmacie. No. 12. Juin 1876. p. 353.). Bl.

Zur Lösung der Salicylsäure.

Nach Versuchen von Bose wird die Löslichkeit der Salicylsäure in einem wünschenswerthen Grade erhöht, wenn man Borax in mässiger Menge zusetzt. Es soll dabei nur ganz wenig salicylsaures Natron sich bilden. Durch einen Zusatz von etwa 4 Theilen Borax zu einer kochenden Lösung von beinahe 7 Theilen Salicylsäure in 100 Theilen Wasser soll jede Wiederausscheidung der Säure beim Erkalten verhindert werden.

Uebrigens müssen wir gestehen, dass uns trotz aller gegentheiligen Versicherungen die Sache doch auf eine Bildung von Natriumsalicylat hinauszulaufen scheint, was gewiss auch bei dem neuerdings so sehr empfohlenen Zusatz von Melasse, deren starker Gehalt an Alkalien und Kalksaccharat ja bekannt ist, mutatis mutandis der Fall sein dürfte. (Journ. de Pharm. d'Anvers. Avril et Mai. pag. 221.). Dr. G. V.

Lösungsmittel für Salicylsäure.

Die Löslichkeit der Salicylsäure in Wasser wird nach Thresh durch gewisse Salze bedeutend erhöht, vor allem durch Borax. Mischt man Borax und Salicylsäure im Mörser, so entsteht eine teigige Masse, die anfangs nach den Bestandtheilen, bald aber sehr bitter schmeckt. Durch vorsichtiges Schmelzen desselben tritt die Bitterkeit sofort ein. Ein Gemisch von 1 Thl. Borax und 2 Thln. Salicylsäure ist in etwa dem doppelten Gewicht Wasser löslich. Die concentrirte Lösung wird bald bitter, bei Verdünnung tritt die Bitterkeit nicht ein. In einer Lösung von 3,5 Borax und 4,0 Salicylsäure in 50,0 Wasser entsteht beim langsamen Verdunsten ein krystallinischer Niederschlag, vielleicht das bittere Product der stattgehabten Reaction.

Von phosphorsaurem Natron erfordert 1 Thl. Salicylsäure, um eine Lösung zu bilden,

2 Thle. mit 50 Thln. Wasser. 2,25 - 25 -2,5 - 12,5 -

Die stärkste dieser Lösungen hat eine schwach rothe Färbung. Mit Wasser verdünnt färben sie sich durch Eisenchlorid dunkelroth, wodurch die Anwesenheit eines salicylsauren Salzes erkannt wird, da freie Salicylsäure sich mit dem Reagens purpurroth färbt. Freie Phosphorsäure ist aber nicht da, denn ein einziger Tropfen derselben bringt in der Flüssigkeit sofort die Ausscheidung von Salicylsäure zuwege.

Von citronsaurem Kali erfordert 1 Thl. Salicylsäure, um

eine Lösung zu geben:

| 0,75 | mit | 100 W | asser |
|------|-----|-------|-------|
| 1,0 | | 50 | - |
| 1,15 | | 25 | - |
| 1,25 | | 20 | - |
| 1,4 | | 12,5 | - |
| 1,5 | | 7.5 | - |

Eine stärkere Solution erstarrt beim Erkalten, die feste Masse giebt Reactionen, welche auf freie und gebundene Salicylsäure, so wie auf gebundene, nicht aber auf freie Citronsäure hindeuten.

Die Lösungen der Salicylsäure in den genannten Salzen wirken antiseptisch eben sowohl wie die freie Salicylsäure bei einer Menge vegetabilischer Aufgüsse, schwächer jedoch bei Mehlteig und Traubensaft. Die Gährung von Mischungen aus Mehl, Wasser und Hefe wird von der Boraxsolution eben so gut gehemmt, wie von einer entsprechenden Menge freier Salicylsäure. Die Lösungen in phosphorsaurem Natron und citronsaurem Ammoniak widerstehen der Gährung in schwächerem Grade. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 335. Novbr. 1876. p. 429.). Wp.

Ueber Acidum salicylicum sublimat.

Nach einer Beobachtung des Dr. O. Biel ist es gefährlich, sublimirte Salicylsäure innerlich anzuwenden, indem sich dieses Präparat bei der Aufbewahrung freiwillig in Kohlensäure und Phenol zerlegt. Verfasser schloss das Gefäss mit doppelt durchbohrtem Kork, liess vollständig getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft durchstreichen und fing die abgespaltene CO² in titrirtem Barytwasser auf. (Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland. XV. Jahrg. pag. 161.). C. Sch.

Unterscheidung von Galbanum und Ammoniakgummi.

Wenn man Galbanum einige Stunden in Wasser einweicht und dann ein wenig Ammoniak zufügt, so entwickelt sich eine prächtige blaue Fluorescenz, die durch Säuren wieder gehoben wird. Asa foetida verhält sich ähnlich, aber die Fluorescenz ist schwächer, mit Ammoniakgummi ist sie fast nicht wahrzunehmen. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 333. Novbr. 1876. p. 383.). Wp.

Sium latifolium.

Die Wurzel dieser in sumpfigen Gegenden Europas und Nordamerikas vorkommenden Umbellifere soll giftig sein. Mit Aetzkali destillirt, giebt sie ein im Geruch an Coniin erinnerndes Destillat. Aus der alkoholischen Tinctur wird durch Wasser ein Weichharz abgeschieden, das sich durch Benzin in lösliches fettes Oel und unlösliches Harz trennen lässt. Mit Wasser destillirt giebt das Weichharz ein wenig flüchtiges Oel vom Geruch und Geschmack der Wurzel. Die wässrige Flüssigkeit, aus der sich das Harz abgeschieden, enthält viel Zucker. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 322. Aug. 1876. p. 174.).

Sium latifolium.

Die Wurzel dieser verdächtigen Umbellifere ausser ätherischem Oele, welches bei der Destillation mit Wasser übergeht, eine alkaloïdische Substanz zu enthalten. Neutralisirt man nach Rogers das durch Destillation der Wurzel mit Kalilauge übergegangene alkalische Destillat, nachdem das aufschwimmende Oel entfernt worden, mit Schwefelsäure, dampft ab und zieht den Rückstand mit Aetherweingeist aus, so bleibt beim Verdunsten des letztern ein Rückstand, der, mit Kalilauge destillirt, ein urinös, nach Coniin riechendes und stechend schmeckendes Destillat giebt, welches alkalisch reagirt und, mit Schwefelsäure neutralisirt, beim Verdunsten nadelförmige Krystalle bildet. Auffallender Weise giebt diese alkaloïdische Substanz weder die den Alkaloïden sonst eigenen Reactionen mit Phosphor-Molybdänsäure, Jodquecksilber, Jodkalium etc., noch bemerkt man daran bei Hunden irgend eine Wirkung. Die Wirksamkeit der Wurzel scheint vielmehr in einem Harze zu liegen, das sich mit Alkohol ausziehen lässt, und zwar in dem Theile desselben, der in Ammoniak löslich ist. Der unlösliche Antheil ist inert. Fällt man die Lösung des letztern in Alkohol mit einer spirituösen Bleizuckerlösung, zersetzt den Niederschlag unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff und verdunstet, so scheiden sich farblose neutral reagirende Krystalle aus. (The Pharm. Third Ser. No. 335. Novbr. 1876. Journ. and Transact. p. 433.).

Sium latifolium Gray

untersuchte Andrew Porter. Die "wilde Pastinake" ist eine Umbellifere, die in Californien und an den Küsten des Stillen Oceans an feuchten und sumpfigen Orten wächst, und 1873 die Vergiftung eines Mannes verursachte, der etwas von der Wurzel genossen hatte. White rettete durch erfolg-

reiche Behandlung den Erkrankten.

Die Wurzel hat einen angenehmen, aromatischen Geruch und süsslich aromatischen, etwas stechenden Geschmack. Die Analyse ergab: Zucker, ätherisches Oel (farblos, aromatischer Geruch, warmer stechender Geschmack), fettes Oel (dick, tiefroth, schwacher Geruch, unangenehmer Geschmack, löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Terpenthinöl, Benzin, Schwefelkohlenstoff), Harz. Das Harz giebt ein röthlich braunes Pulver von schwachem Geruch und schwachem Geschmack, in der Hitze schmelzend, unkrystallisirbar, löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, unlöslich in Benzin und Schwefelkohlenstoff. Dieses Harz scheint das giftige Princip zu sein, denn eine kleine, einer Katze beigebrachte Menge verursachte Vergiftungserscheinungen: Schaum vor dem Munde, Schmerzen, Convulsionen. Ferner fand sich in der Wurzel Gummi, Eiweiss, Pektin, aber kein Amylum. Suchen nach einem Alkaloïd hatte keinen Erfolg. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 348 seg.). R.

Saamen von Ricinus communis.

Benzin, Aether, Schwefelkohlenstoff ziehen nach Börner aus den Pressrückständen von Bereitung des Oels, wie es scheint, nur noch Oel aus, Alkohol löst auch Farbstoff auf, der sich beim Stehen abscheidet. Das mit Benzin behandelte Mark giebt an Schwefelkohlenstoff noch eine. Portion Oel ab, aus welcher sich beim Stehen zuweilen nadelförmige Krystalle abscheiden.

Macerirt man das Mark so lange mit Wasser, bis es zersetzt ist und destillirt, so geht Buttersäure über. Tuson's Alkaloïd konnte der Verfasser nicht erhalten. Der mit siedendem Wasser bereitete und zum dünnen Extract abgedampfte Auszug wurde mit kochendem Alkohol behandelt, die alkoholische Flüssigkeit von einem beim Erkalten sich abscheidenden harzartigen Körper abfiltrirt, abgedampft und der Rückstand, nachdem er mit Magnesia zusammengerieben worden, wieder mit Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug gab nach einigen Tagen farblose Krystalle, die jedoch in verdünnter Säure gelöst, keineswegs die bekannten Reactionen der Alkaloïde zeigten. Dagegen zeigten sich diese mit der Mutterlauge der Krystalle, welche auch mit Aetzkali Ammoniak entwickelten.

Eine Art Emulsin, ähnlich dem der Mandeln, lässt sich aus dem Mark des Ricinussaamen darstellen, indem man eine mit Wasser daraus bereitete Emulsion mit einem gleichen Volum Aether mischt, den überstehenden Aether abgiesst und die darunter befindliche Flüssigkeitsschicht mit Alkohol mischt, der das Emulsin niederschlägt. Es entwickelt mit Amygdalin Blausäure. (The Pharmac. Journal and Transact. Third Ser. No. 335. Novb. 1876. pag 433.). Wp.

Rinde des Lassy-Baums.

Dieser Baum gehört nach Gallois und Hady zu den Leguminosen, Ord. der Cäsalpinien (Erythrophlaeum Guineense Don) und ist in Westafrika heimisch. Das Holz ist hart und dauerhaft, die Rinde wird von den Eingebornen zum Vergiften der Pfeile gebraucht. Sie bildet flache röthlichbraune Stücke mit rauher Oberfläche, welche hart, faserig und geruchlos sind. Beim Pulvern erregt sie Niesen. Die Verfasser haben darin ein Alkaloïd entdeckt, das sehr giftig ist. Die Rinde wurde mit schwach gesäuertem Alkohol kalt ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der harzige Rückstand mit lauwarmem Wasser extrahirt, der Auszug concentrirt, die klare Flüssigkeit von dem gebildeten Bodensatz abgegossen, mit Ammoniak gesättigt und mit Essigäther geschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit destillirte man und behandelte den gelblichen Rückstand mit kaltem Wasser. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung unter der Luftpumpe hinterblieben farblose Krystalle, welche alle Reactionen eines Alkaloïds zeigten, löslich in Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Essigäther, fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzin. Das salzsaure Salz ist krystallisirbar. Mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Erythrophlein eine ähnliche Färbung wie Strychnin. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 317. July 1876. p. 77.).

Chemische Bestandtheile des Epheus.

Aether zieht nach Davies und Hutchinson gequetschten Epheubeeren eine fettige Substanz aus. Behandelt man sie demnach mit kochendem Spiritus und zieht den grössten Theil desselben ab, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein grünliches Pulver ab, welches durch wiederholte Auflösung im Spiritus und Behandlung mit Thierkohle ganz farblos wird. Dieser Körper entspricht der Hederasäure von Possett, reagirt jedoch nur dann sauer, wenn er nicht ganz rein ist, die Mutterlauge reagirt dagegen entschieden sauer. In Aether ist derselbe schwach löslich, noch weniger in Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt er sich prächtig violett. In schwach erwärmter Salpetersäure löst er sich mit Leichtigkeit, beim Erhitzen entwickeln sich rothe Dämpfe. Die Lösung wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag scheint eine Nitroverbindung zu sein. Ammoniak löst die sogenannte Hederasäure mit Leichtigkeit, die Lösung wird auf Zusatz von Wasser gelatinös. Die Epheublätter scheinen gleichfalls Hederasäure zu enthalten, der daraus vom Verfasser dargestellte Körper färbt sich wenigstens mit Schwefelsäure violett. Die alkoholische Lösung dieses Körpers, mit Wasser stark verdünnt, schäumt stark beim Schütteln, wie Saponin, doch unterscheidet er sich von diesem durch eine viel geringere Löslichkeit in Wasser. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 327. Septbr. 1876. p. 275.).

Vanille.

Die Entdecker des künstlichen Vanillins Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann haben nach ihrem früher (Archiv. Sept. 1876) mitgetheilten Verfahren zur quantitativen Bestimmung des in der natürlichen Vanille enthaltenen Vanillins eine Anzahl Vanillesorten untersucht und folgende Werthe erhalten:

I. Mexico-Vanille.

- 1) Beste Qualität 1873er Ernte 1,69 % Vanillin.
 2) 1874er 1.86 -
- 2) - 1874er 1,86 - 3) Mittlere - 1,32 -

II. Bourbon-Vanille.

| 1) | Beste | Qualität | 1874er | Ernte | 2,48 % | Vanillin. |
|----|---------|----------|--------|-------|--------|-----------|
| 2) | | | | - | 1,91 - | 100 |
| 2) | 34. | ,9,1 | | | 2,90 - | - |
| | - | - | 1875er | 1. | 1,97 - | - |
| 4) | | - | - | | 2,43 - | - |
| 6) | Mittler | e - | 2 | | 1,19 - | 2 |
| 7) | Gering | е - | 1874er | | 1,55 - | 14 |
| 8) | | - | 1875er | 14 | 0,75 - | 4 |

III. Java-Vanille.

1) Beste Qualität 1873er Ernte 2,75 % Vanillin.

2) Mittlere - 1874er - 1,56 -

Es wird durch diese Resultate die Folgerung aus früheren Versuchen bestätigt, dass, wenn auch das bessere oder schlechtere Aussehen, nach welchem man gewöhnlich verschiedene Qualitäten der Vanille unterscheidet, nicht immer genau einem höheren oder geringeren Vanillingehalte entspricht, die besten Qualitäten der Vanille doch im Durchschnitt 1,5 bis 2,5 % Vanillin enthalten.

Frühere Forscher wollten in der Vanille Benzoësäure gefunden haben, Verfasser constatirten deren Abwesenheit und nehmen an, dass die früher für Benzoësäure gehaltene Substanz Vanillinsäure oder ein Gemisch von Vanillinsäure und Vanillin gewesen ist. Dies gilt natürlich nur von unverfälschter Vanille; denn es ist bekannt, dass man die Vanilleschoten häufig mit Benzoësäure überstreut, um einen nicht vorhandenen Krystallüberzug zu ersetzen. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1287.).

Cumarin und seine Verwendungen.

Erschöpft man zerkleinerte Tonkabohnen mit Aether, so erhält man beim Verdampfen Cumarinkrystalle, die durch eine fettige Substanz verunreinigt sind und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. 4,6771 Hektog. Tonkabohnen ergaben 7,125 g. Cumarin. Dies ist die Methode von Boullay und Boutron-Charlard. Eine etwas geringere Ausbeute wird erhalten, wenn man statt Aether das billigere Petroleum-Benzin anwendet. In ähnlicher Weise lässt sich Cumarin darstellen aus den getrockneten Kräutern:

Asperula odorata L., Melilotus officinalis Pers., Liatris odoratissima Willd. und Galium triflorum Mich.

Das letztere halten die Deutschen in Amerika für unsern Waldmeister (Asperula odorata), dessen massenhafte Verwendung zu Maibowle bekannt ist. Galium gehört wie Asperula zu den Rubiaceen, nimmt beim Trocknen einen, von Cumarin herrührenden, starken Geruch an und enthält ebenso eine adstringirende Substanz, ein gelbes Harz, ein unangenehmes fettes Oel und Traubenzucker.

Nach Cotzhausen ist Cumarin enthalten in den Präparaten: Extract von frisch gemähtem Heu, in Extract Mille Fleurs, in Moschusextract, Tonkaextract, Sachet (Riechsäckchen) Mille Fleurs und Maiwein-Essenz. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Serie. Vol. VI. 1876. pag. 405 seq.).

Ueber Liquidambar styraciflua

berichtet Louis Hughes in Dyersburg, Tenn.: "Der Baum ist hier häufig und wächst in Thälern und auf Höhen. den erstern ist er gross, 10 bis 18 Meter hoch mit wenigen und kurzen Zweigen, auf den Höhen ist er niedriger und schattiger. Die flügelähnlichen Korkfurchen finden sich gewöhnlich in der Rinde der kleinen Zweige und am entwickeltsten an den Bäumen der Thäler. Das "Gummi" schwitzt aus den Rissen der Rinde und aus den Wunden des Stammes zu allen Jahreszeiten aus und erhärtet an der Luft. Es ist löslich in Alkohol und lässt sich zu einem Syrup verarbeiten, der dem Tolusyrup ähnlich und eben so angenehm ist. Kinder der Einwohner des Landstrichs kauen das Gummi, ziehen aber das härtere vor. Monatlich werden gegen 50 Kilog. an Fabriken exportirt, die Kaugummi daraus fabriciren." (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 335.). R.

Iris versicolor

enthält nach der Analyse von Marquardt ein Oel, das durch Aether gereinigt hellfarbig und von angenehmem mildem Geschmacke ist, aber bald scharf wird; ein weiches Harz mit deutlich scharfem Geschmack, das durch Salpetersäure schön purpurroth, nach einigen Stunden gelb und zäh wird;

Zucker; eine gelbe Masse mit eigenthümlichem, nicht unangenehmem bitterm Geschmack; Eiweiss; Gummi; Stärke. — Wird das frische Rhizom mit Wasser destillirt, so erhält man ein opalescirendes Destillat mit eigenthümlichem Geruch, aus welchem sich eine weisse campherähnliche Masse abscheidet, schuppig, mit schwachem Geruch, fast geschmacklos und löslich in Alkohol. (American Journal of Pharm. Vol. XL VIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 406.).

Statt Epilobium angustifolium

wird neuerdings viel Salix Muhlenbergiana betrügerischerweise auf den Markt gebracht, wodurch weniger Erfahrene leicht getäuscht werden können. (American Journal of Pharmacy. Vol. XL VIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 431.).

Aus der Wurzel von Eupatorium purpureum

hat Lloyd eine gelbe, neutrale, krystallisirte Substanz dargestellt. Sie ist leicht löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; mit verdünnten Säuren geht sie keine Verbindungen ein, wird durch starke Schwefelsäure zersetzt, ist geschmacklos und scheint keinen arzneilichen Werth zu haben. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 331.). R.

Ueber das Genus Teucrium

schreibt John M. Maisch.

Teucrium Scordium L., der Lachenknoblauch, germandrée aquatique, wird in England gewöhnlich water germander genannt, weil er in feuchten, sumpfigen Wiesen, in Teichen u. s. w. wächst. Man findet ihn in Westasien und in einem grossen Theile von Europa. Vor vierzig Jahren war er in den meisten Pharmacopöen des europäischen Festlandes officinell, ist aber seitdem fast überall obsolet geworden.

Die Pflanze gehört zu den Labiaten, einer Pflanzenfamilie, die durch völliges Fehlen aller giftigen Eigenschaften characterisirt ist, und deren wirksame Bestandtheile hauptsächlich in ätherischen Oelen bestehen, verbunden mit mehr oder weniger eines bittern, nicht alkaloïdischen Stoffes, gelegentlich mit etwas Tannin. Die medicinische Wirkung der Labiaten ist desshalb in der Hauptsache carminativ und stimulirend, bisweilen tonisch und stomachisch. Ihr Vaterland sind die gemässigten Landstriche der alten Welt, von wo eine Anzahl nach Amerika verpflanzt und dort in manchen Gegenden völlig einheimisch geworden ist.

Das Genus Teucrium ist mit den Ajugoideen classificirt, welche eine kurze oder tief gekerbte und vorwärts gekehrte Oberlippe haben, so dass diese zu fehlen scheint; die vier stamina dringen durch den Schlitz der Oberlippe. Manche europäische Arten hatten früher grossen Ruf, so Teucrium Scordium und T. scordioides Schreb., welche das σχορδιον des Dioscorides sein sollen. Ersteres ist weich behaart, erlangt eine Höhe von 29 bis 44 Centimeter, hat sitzende, oblonge, gesägte Blätter und rosenrothe Blüthen, von welchen zwei bis drei zusammen in den Blattwinkeln sitzen. T. scordioides ist rauhbehaart und hat herzförmig ovale, etwas umfassende Blätter. Beide haben bittern Geschmack und in frischem Zustande einen deutlichen Knoblauchgeruch, ihre Anwendung war früher als antiseptisch und diaphoretisch als Gurgelwasser und als Verband für unreine Geschwüre. Das Londoner Dispensatorium von 1676 zählt eine lange Reihe guter Eigenschaften dieser Pflanze auf.

Geringere Wirkung wird T. Scorodonia L. oder Scorodonia heteromalla Mönch. beigelegt. Die folgenden Species waren früher in Europa als Arzneipflanzen in Gebrauch wegen ihrer stimulirenden und tonischen Eigenschaften und haben als Hausmittel noch einigen Ruf: T. Polium L., T. montanum L., T. creticum L. und T. rosmarinifolium Lam., T. flavum L., T. fruticans L. (das Erba di S. Lorenzo in Unteritalien), T. chamaedrys L. (das $X\alpha\mu\alpha\iota\delta\varrho\nu_S$ des Dioscorides), T. botrys L.

Diese und andere in Südeuropa und an den Ufern des Mittelmeeres einheimische Species differiren sehr wahrscheinlich in ihren medicinischen Eigenschaften nicht von T. Canadense L., dem wilden Salbei oder Gamander der Vereinigten Staaten und Canada.

Etwas abweichende Eigenschaften hat T. marum L., der Katzenthymian oder syrisches Mastikkraut, das am Mittelmeer wächst. Es hat einen stark aromatischen, kampferartigen Geruch und aromatischen, etwas bitter herben Geschmack. Man hat es innerlich in Dosen von 1,218 g. bis 3,654 g.

angewandt in verschiedenen spasmodischen und Nervenleiden und äusserlich besonders wegen seiner Niesen erregenden Eigenschaften; es bildet desshalb einen Hauptbestandtheil im Pulvis sternutatorius einiger alten europäischen Pharmacopöen. Der Katzenthymian führt den officinellen Namen Herba mari veri. (American Journal of Pharm. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 392 seq.).

Ueber Fucus vesiculosus und verwandte Species

schreibt John M. Maisch.

Obgleich Theophrastus in seiner Botanik mehrere Seealgen erwähnt, so scheint doch der Seetang vor der ersten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts keine medicinische Anwendung gefunden zu haben, wenigstens nennt das Londoner Dispensatorium von 1676 denselben nicht. Russell führte ihn in die Medicin ein durch seine Schrift "I'e tabe glandulari" 1750, in welcher er Fucus vesiculosus in Form von Kohle und Gallerte empfiehlt. Die erstere, später als Aethiops vegetabilis bekannt, wurde dargestellt, indem man die Pflanze in einem verschlossenen, mit durchbohrtem Deckel versehenen Tiegel erhitzte, bis kein Rauch mehr entwich; die letztere erhielt man durch Auspressen der schleimigen Flüssigkeit oder durch Maceration des Fucus in gleichem Gewichte Seewasser zwei Wochen lang, oder bis er in Gallerte verwandelt war, die innerlich und äusserlich Anwendung fand. Nun fand Fucus vesiculosus Eingang in verschiedene Pharmacopoen, wurde aber wieder daraus gestrichen, zuletzt 1850 von der Dubliner Pharmacopöe. Die guten Wirkungen gegen Skropheln und Kropf des Aethiops vegetabilis und der Schwammkohle, welche Arnaud de Villeneuve gegen Ende des dreizehnten Jahrhunderts anwandte, und die Entdeckung des Jods in der Asche von Seepflanzen, veranlasste Coindet in Gent 1819 die Wirkungen des Jods zu untersuchen, worauf dieses Element in die Medicin eingeführt wurde. Duchesne Duparc und später Godsfrey (1862) fanden, dass dieser Fucus ein werthvolles Mittel gegen Fettsucht sei, was sich aber nachher nicht in vollem Maasse In neuer Zeit hat der Blasentang in den Verbestätigte. einigten Staaten ausgedehnte medicinische Anwendung gefunden.

Das Genus Fucus gehört zur Ordnung Algae, Unterordnung Fucoideae oder Melanosporeae und hat entweder einen cylindrischen (fadenförmigen) oder flachen, gewöhnlich gegabelten Thallus, die Sporocarpien sind aufgeblüht und sitzen meistens an den Zweigenden. Bei einigen Species ist der Thallus theilweise aufgeblüht und bildet hohle Blasen.

Fucus vesiculosus L. erlangt eine Länge von 29 bis 87 Centimeter und hat einen 1½ bis 3 Centimeter starken flachen Thallus mit ganzem Rande und deutlicher Mittelrippe in seiner ganzen Länge. Die Blasen stehen paarweise, auf jeder Seite der Mittelrippe eine, kugelförmig oder oblong von Gestalt, bisweilen Haselnuss gross. Der Tang wächst an felsigen Küsten des Atlantischen Oceans nahe der Hochwassergrenze und in Sümpfen, die gelegentlich durch die Fluth überschwemmt werden. Er hiess früher Quercus marina, seine englischen Namen sind: bladder-wrack, sea-wrack, sea-ware, kelp-ware, black tang. In Schottland und andern Ländern des Nordens dient er im Winter als Futter für Pferde, Rinder und Schafe, wird auch bei Futtermangel vom Rothwild genossen.

Andere Species sind Fucus nodosus L., F. serratus L., F. siliquosus L. (Cystoseira siliquosa Agardh), F. natans L.

(Sargassum bacciferum Agardh).

Alle diese und noch andere scheinen dieselben Bestandtheile zu haben: Schleim, Mannit, riechendes Oel, Bitterstoff und viel Salze, die für trockne Pflanzen berechnet 14 bis 20 Proc. betragen. Die Zusammensetzung ändert sich nach Gödeschen, James u. a. je nach den Standorten, die wirksamsten Pflanzen werden gesammelt, wenn die Sporocarpien sich gebildet haben, etwa im Juli. Marchand fand (1865) in der Asche von Fucus vesiculosus 0,719 Proc. Jod und 0,603 Proc. Brom; in F. siliquosus fast eben soviel; in F. serratus 0,834 Jod und 1,007 Brom, während die Fucoidee Laminaria digitata Lamx. 5,352 Jod und 0,774 Brom enthielt; Lam. saccharina Lamx. ergab etwa die Hälfte.

Blasentang wird in Frankreich als Extract angewandt, indem man die Pflanze mit 54 Proc. Alkohol auszieht; es soll 15 Theile des Fucus repräsentiren; — dann als Syrup nach Potier, indem man 150 Theile der gepulverten Pflanze mit 14 Proc. Alkohol behandelt, die Tinctur zu 230 Theile eindampft und darin 370 Theile Zucker löst; 20 g. (ein Esslöffel voll) dieses Syrups repräsentirt 0,6 g. des Extracts und 5 g. des Fucus. (American Journal of Pharm. Vol. XL VIII. 4. Ser. Vol. 1876. pag. 395 seq.).

Carnaubabaum.

Der vor dem Parlament verlesene brasilianische Handelsbericht giebt über den Carnaubabaum, Copernicia cerifera, interessante Daten. Es ist eine in den nördlichen Provinzen Brasiliens wildwachsende Palme, welche die stärkste Trockenheit erträgt, ohne ihr üppiges Grün zu verlieren. Der Wurzel sollen ähnliche Heilkräfte zukommen wie der Sarsaparille. Das Holz des Stammes ist in hohem Grade politurfähig. Der junge Blätterschopf dient als beliebtes Nahrungsmittel, zur Bereitung von Zucker, Wein und Essig. Aus der Stammspitze lässt sich ein sagoartiges Gummi gewinnen, aus dem Holz werden musicalische Instrumente, sowie Pumpenstöcke gefertigt. Das Fruchtmark ist wohlschmeckend, die gerösteten ölreichen Saamen liefern ein caffeeartiges Getränk. den Blättern endlich wird ein zur Fabrikation von Kerzen benutztes Wachs gewonnen, von welchem im Durchschnitt jährlich 900,000 Kilog. im Werth von 3,200,000 Mk, exportirt werden, während der Exportwerth der übrigen dieser nützlichen Pflanze abgerungenen Producte sich gleichfalls auf nahezu drei Millionen Mark beläuft. (The Chicago Pharmacist. Vol. IX. No. 6. pag. 178, June 1876.). Dr. G. V.

Erythrophlaeum guinense et E. coumenga.

Gallois und Hardy haben die Rinde obengenannter Pflanzen in chemischer und physiologischer Beziehung eingehender Studien unterzogen. Es gelang ihnen, aus der Rinde ein Alkaloïd darzustellen, das sie Erythrophleïn nannten, welches auf die Bewegung des Herzens sistirend wirkt. (Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Série. Tom. XXIV. p. 25.).

Dr. E. H.

Oel der Elaeococca.

Durch Verseifung des aus den Saamen von Elaeococca vernicia gepressten Oeles mit alkoholischer Kalilösung erhielt Cloëz ein vollkommen krystallisirtes Salz, aus dem sich eine feste, bei 48° schmelzende Fettsäure abscheiden lässt, welche er als Elaeomargarinsäure bezeichnet. Dieselbe besitzt die Eigenthümlichkeit, sowohl im reinen Zustande, als auch in ihrer Verbindung mit Glycerin, dem Trielaeomargarin, durch

den Einfluss des Sonnenlichtes verhältnissmässig rasch in eine isomere Modification überzugehen, welche erst bei 710 schmilzt und in Alkohol wenig löslich ist. Sie kann daher leicht erhalten werden, indem man eine kalt gesättigte weingeistige Lösung der noch unveränderten Säure den Sonnenstrahlen aussetzt, wodurch sich allmählig stattliche Krystalllamellen der modificirten Verbindung ausscheiden. Für letztere giebt Cloëz den Namen Elaeostearinsäure. Beide haben die Zusammensetzung C17 H30 O2 und die übereinstimmende Eigenschaft, durch 24 stündiges Erhitzen auf 180° sich vollständig in eine dritte, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Modification von gleicher Zusammensetzung, die Elaeooleïnsäure, umzuwandeln, welche die Eigenschaft, durch das Licht in Elaeostearinsäure übergeführt zu werden, gänzlich verloren hat. Die längst bekannte Eigenthümlichkeit des Elaeococcaöles, bei Lichtzutritt fest zu werden und nach vorherigem Erhitzen dieses nicht mehr zu thun, hat damit eine experimentelle Erklärung gefunden. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXV. pag. 5.). Dr. G. V.

Einwirkung des Lichtes auf Elaeococcaöl und seine feste Modification.

Nach Cloez bleibt das aus den frischen geschälten Saamen durch kaltes Pressen erhaltene Elaeococcaöl im Dunkeln und selbstbei einer Temperatur unter 0° unverändert. In einer geschlossenen Röhre dem Sonnenlicht dahingegen ausgesetzt, verdickt sich die Flüssigkeit nach und nach, so dass sie nach einigen Tagen butterartige Consistenz annimmt und ihr Schmelzpunkt nahezu 32° wird.

Die concrete Masse hat weder an Gewicht zu- noch abgenommen und verhält sich ebenso, wie das flüssige Oel gegen Lackmus neutral. Das flüssige Oel mit einer alkoholischen Kalilösung verseift und diese Seife durch Phosphorsäure zersetzt, giebt Glycerin und 2 Fettsäuren, wovon eine fest, die andere flüssig ist. Durch Pressung werden diese getrennt und erstere durch wiederholtes Lösen in Alkohol krystallinisch erhalten. Um sie ganz rein zu erhalten, bereitete Verf. eine Kalkseife, behandelte diese mit Aether und zersetzte diese in der Wärme durch HCl. Verf. nennt diese Säure Margarolsäure, welche in Rhomboïdal-Blättchen krystallisirt und bei 48° schmilzt. In geschlossenen Röhren

lässt sich diese neue Säure unter einer Wasserschicht aufbewahren. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

| C | 71,50 |
|---|---------|
| H | 10,94 |
| 0 | 17,56 |
| _ | 100,00. |

(Répertoire de Pharmacie. No. 11. Juin 1876. p. 328.).

Zusammensetzung der Tayuiawurzel.

Yvon fand folgende Zusammensetzung:

| Wasser | 11,57 | | 11,57 | |
|--------------------|-----------|---------------------------|----------|--|
| | | (Glucose | 0,84 | |
| Organische Stoffe | 76,96 | Krystallisirbare Stoffe i | n | |
| | | Alkohol löslich | 0,24 | |
| | | Bitteres Harz | 1,17 | |
| | | Aeth. Oel | _ | |
| | | Stärke | 17,32 | |
| | | Organische Säure, Holz | _ | |
| Mineralstoffe | | (Verlust | 57,39 | |
| | 11,47 | Kiesel | 1,02 | |
| | | Kalk | 4,71 | |
| | | Magnesia | 3,12 | |
| | | Aluminium und Eisen | 1,23 | |
| | | Kali, Natron | 1,39 | |
| | | Schwefel und Salzsäure | - | |
| | | | 100,00. | |
| (Répertoire de Pha | rmacie. I | No. 17. Septembre 1876. | p. 518.) | |

(Répertoire de Pharmacie. No. 17. Septembre 1876. p. 518.)
Bl.

Maté.

Nach Paul wird dieses südamerikanische Getränk auf folgende Weise bereitet.

In einem Gefässe wird Zucker und eine Lage kleiner Zweige, auf welchen das Pulver der Blätter ruht, gebracht und diese Schichten so lange wiederholt, bis die Flasche zu ²/₈ damit angefüllt ist.

Mit lauwarmem Wasser übergossen, wird der erste Auszug erhalten, welcher von so geringer Güte ist, dass gewöhnlich

eine Negerin den Vorzug hat, denselben vermittelst eines Metallrohrs abzusaugen. Die 6—7 späteren auf einander folgenden Auszüge, mit heissem Wasser unter jedesmaligem Zusatz von etwas Zucker und Pulver erhalten, sind gut. Das Gefäss geht während dieser Zeit von Hand zu Hand, wo jeder sein Theil aussaugt. Unter Maté wird eigentlich das Gefäss verstanden, in welchem und aus welchem dieses Getränk bereitet und gezogen wird. Die Pflanze selbst heisst Hierba und ist ein kleiner Baum. Die Blätter gleichen den Coccablättern, enthalten Caffein und haben nur eine Centralrippe. Das Getränk soll gegen den Durst und Hunger sehr gut sein. (Répertoire de Pharmacie. No. 17. Septembre 1876. p. 531.).

Manconarinde und Erythrophlaeum couminga.

Nach Gallois und Hardy stammt diese Rinde von einem hohen Baum, einer Caesalpinaea, dessen Holz sehr hart und unzerstörbar ist. Die Rinde wird von den Wilden zum Vergiften der Pfeile verwandt und kommt in abgeplatteten, unregelmässigen Stücken, von braunröthlicher Farbe mit unebener Oberfläche vor. Sie ist sehr hart, geruchlos und reizt der geringste Staub derselben ausserordentlich zum Niesen. Das Alkaloïd, welches sie enthält, wurde auf folgende Weise gewonnen.

Die mit Vorsicht gepulverte Rinde wurde mit 90° Alkohol, welcher mit HCl schwach angesäuert war, drei Tage lang wiederholt ausgezogen. Die abdestillirten Auszüge, welche ein rothbraunes Extract gaben, wurden durch wiederholte Behandlung mit lauwarmem destillirten Wasser von vielen harzigen Stoffen befreit. Die wässrige Lösung im Wasserbade gehörig eingeengt, wurde kalt mit Ammoniak gesättigt, mit ihrem 4—5 fachen Volumen säurefreien Essigäther übergossen und in einem Glascylinder kräftig durcheinander geschüttelt. Vermittelst eines Glashahnes wurde der Aether abgelassen und die wässrige Schicht so lange mit weiterem Aether behandelt, bis dieselbe vollständig erschöpft war.

Die gesammelten, filtrirten ätherischen Lösungen, in einem Wasserbade bei sehr gelinder Temperatur verdunstet, gaben einen gelblichen Rückstand, welcher mit kaltem destill. Wasser mehrmals behandelt wurde. Giebt die wässrige Lösung kein genügend reines Alkaloïd, so ist die Reinigung mit dem

Essigäther nochmals vorzunehmen.

Das so erhaltene Alkaloïd, welches Erythrophleïn genannt wurde, ist ein fester Körper von krystallinischem Ansehen, vereinigt die toxischen Eigenschaften der Rinde im höchsten Grade und ist als ein Herzgift zu betrachten. 2 Millig. unter die Haut eines Froschschenkels eingespritzt, bewirken 5 bis 8 Minuten langes Stillstehen der Herzkammer, indem das Herz selbst zusammengezogen wird. Die Herzohren schlagen während einer unbeständigen Zeit, wenn auch sehr beschränkt, weiter und hören gewöhnlich beim Ausdehnen des Herzens auf. Bei warmblütigen Thieren bedingt dieses Gift convulsive Zuckungen und unmittelbare auf einander folgende Engbrüstigkeit mit Störungen der Blutbildung. Bei der Leichenschau ist das Herz gewöhnlich weich und mit Blut gefüllt. Erythrophleïn ist darin nachzuweisen.

Atropin ruft die Bewegungen des mit Manconagift gelähmten Herzens nicht zurück. Curare schwächt dahingegen die Wirkung. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist in den Saamen und in den Blättern dasselbe Alkaloïd enthalten, wie in der Rinde.

Erythrophlaeum couminga oder Koumango ist eine verwandte Species der Erythr. guinensis. Es ist ebenfalls ein Baum mit hohem Wuchs, und enthält ebenfalls ein giftiges, aber nicht mit Erythrophleïn identisches Gift.

Erythrophlaeum guinensis ist zu deutsch der Rothwasseroder Sussybaum. (Répertoire de Pharmacie. No. 17. Septembre 1876. 531.).

Bl.

Neue Beiträge zur Kenntniss des Elemi.

Ueber das Amyrin.

Eugen Buri stellte sich zur Aufgabe, die von Flückiger ausgesprochene Vermuthung, dass das Amyrin nach der Formel $(C^{10} H^{16} O)^2 + H^2 O$ zusammengesetzt sein müsse, näher zu untersuchen, stellte sich zu diesem Zweck Amyrin durch Extrahiren des Elemi mit kaltem Weingeist selbst dar, krystallisirte aus kochendem Weingeist um und fand für das nicht sublimirte wie für das sublimirte Präparat die Formel $C^{25}H^{49}O$, welche sich zunächst in $C^{25}H^{40}H^2O = (C^5H^8)^5H^2O$ zerlegen lässt und wonach das Amyrin als ein Terpenhydrat zu betrachten ist.

Das Amyrin reagirt in weingeistiger Lösung neutral und löst sich in den wässrigen Lösungen der ätzenden Alkalien

auch beim Kochen nicht, ist rechtsdrehend und ist mit Wasserdämpfen von atmosphärischer Spannung nicht flüchtig. In der Retorte erhitzt, schmilzt es zuerst, sublimirt dann theilweis und zersetzt sich zuletzt in eine ölig braune flüchtige Flüssigkeit unter Rücklassung einer glänzenden Kohle. Der Schmelzpunkt liegt bei 177°. Mit schmelzendem Kali behandelt, wird es wenig angegriffen und giebt dann Oxalsäure und Spuren flüchtiger Säuren.

Acetylirtes Amyrin C27 H44 O2 oder C25 H41 O, C2 H3 O.

In dem Molecul des Amyrins lässt sich ein Atom H durch das Radical der Essigsäure vertreten. Das erhaltene Product bildet umkrystallisirt blendendweisse, glimmerartige Blättchen, welche bei 198° schmelzen, im Weingeist schwerer löslich sind; das Amyrin enthält den Sauerstoff als Hydroxyl C²⁵ H⁴¹. HO.

Verhalten des Amyrins zum Brom.

Brom wirkt sehr heftig auf festes Amyrin und lässt sich aus weingeistiger Lösung ein undeutlich krystallinisches gelbes Pulver erhalten, das nicht unzersetzt schmelzbar ist, sondern sich bei 130° unter Schmelzen und Aufschäumen zersetzt. Die nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen geben folgende Formeln:

Producte der trockenen Destillation des Amyrins.

Fraction von 60—70°. Farblose, leichtbewegliche auf H°O schwimmende Flüssigkeit, von angenehmem Geruch, fast geschmacklos. Mit H°O geschüttelt, ertheilt sie demselben einen aromatischen Geschmack und giebt mit Jod und Kali Jodoform. Der in HO unlösliche Theil löste Jod mit himbeerrother Farbe.

Fraction von $185-200^{\circ}$. Hellgelbe dünnflüssige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und Geschmack, auf H 2 O schwimmend und darin sehr wenig löslich.

Fraction von 200 — 280°. Goldgelbes etwas dickflüssiges Oel, von schwachem Geruch und scharfem Geschmack, leichter als H²O und sehr wenig darin löslich.

Was bei 300° und darüber überging, bildete ein dickflüssiges Oel von brauner Farbe. Verhalten des Amyrins gegen Salpetersäure.

Kochende Salpetersäure greift das Amyrin lebhaft an und giebt eine klare gelbe Lösung, welche beim Verdampfen eine glasig gelbe Masse hinterlässt, welche in H²O gelöst eine oxalsäurehaltige, die Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit giebt. Der grössere unlösliche Theil ist eine Harzsäure, die aus der weingeistigen Lösung als gelbes Pulver fällt. (Buchner's Repertorium. Bd. XXV. pag. 193.). C. Sch.

Megarrhiza Californica (Torrey)

gehört zu den Cucurbitaceen, ist eine krautige, saftige Rebe und zeichnet sich durch eine riesige Wurzel aus. Diese ist perennirend, tubero-fusiform, äusserlich von gelblich grauer Farbe und runzelig; innen weiss, saftig und fleischig mit einem widerlichen Geruch, der beim Trocknen fast ganz verschwindet, mit bitter scharfem, unangenehmem Geschmack, der eine Schärfe im Halse zurücklässt. Die Indianer benutzen diese Wurzel als ein drastisches Abführungsmittel bei Wassersucht.

John P. Heaney untersuchte diese Wurzel. Sie verliert beim Trocknen 70 bis 75 Procent an Gewicht. Die trockne Wurzel ist äusserlich gelblich braun, der Länge nach gerunzelt; innen weiss, mit der Zeit dunkel werdend, concentrisch gestreift, leicht zerbrechlich, leicht zu pulvern und giebt ein weisses Pulver.

Bei der Behandlung des Pulvers mit Aether fand Heaney ein Harz mit rhomboïdisch krystallinischer Structur. Er nennt es Megarrhizitin; es ist löslich in Alkohol und Aether, wird durch Alkalien und Kupfervitriollösung nicht Bei der Behandlung mit Alkohol ergab sich eine bräunliche, etwas durchscheinende, zerbrechliche und zu gelblich braunem Pulver zerreibliche Substanz, die den Namen Megarrhizin erhielt. Sie ist unter 100° C. schmelzbar, entzündet sich nicht, ist in Alkohol löslicher als in Wasser; beide Lösungen sind äusserst bitter; in Aether unlöslich. Schwefelsäure löst diese Substanz langsam zuerst mit hellrother dann brauner Farbe, Salzsäure giebt eine schwach violette Färbung, Ammoniak eine matt gelbe Farbe. Reagentien geben zweifelhafte Erscheinungen; verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure wirken in der Kälte nicht, aber beim Sieden tritt sofort Zersetzung ein: es entsteht ein Zucker und eine unlösliche Substanz, die Heaney Megarrhizioretin nennt. Nach dem Auswaschen und Trocknen hat dieses eine dunkelbraune Farbe, ein harziges Aussehn und ist leicht zerbrechlich. Alkohol löst es leicht, Aether nur theilweise. Der Rückstand der Aetherlösung zeigt, dass es ein zusammengesetzter Körper ist.

Die Asche der Wurzel enthält: Magnesia, Kalk, Eisen, Kali und Natron, gebunden an Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure, und Kieselerde.

Megarrhizin ist also ein Glucosid und hat manche Aehnlichkeiten mit den Glucosiden Colocynthin und Bryonin, unterscheidet sich aber auch von diesen beiden in manchen Eigenschaften und ist desshalb als eine besondere Substanz zu betrachten.

Ein Arzt in San Franzisco prüfte auf seine physiologische Wirkung ein alkoholisches Extract der Wurzel und das Megarrhizin und kommt zu folgendem Resultate:

Das Extract ist in grossen Dosen ein kräftiges Irritans, das Gastro-enteritis und Tod bewirkt. Es verursacht kneifende Schmerzen im Magen, Ekel, Erbrechen und profuse Diarrhöe, starke Strangurie und andere Symptome von Nieren - und Blasenreiz. In kleinen, häufig wiederholten Dosen wirkt es diuretisch und abführend. Da es reichliche Entleerungen bewirkt, so müssen seine hydragogischen Eigenschaften bei Wassersucht gut verwendbar sein. - Vergiftungsversuche mit dem Megarrhizin an einem Hunde misslangen, da dieses Erbrechen verursacht. Da nichts im Magen des Thieres verblieb, nicht einmal das Futter, so wurde der Hund nach einigen Tagen getödtet und sofort obducirt. Hauptsächlich wurden constatirt: ein rother Fleck in der Schleimhaut des Magens nahe dem obern Magenmunde, die Eingeweide waren leicht entzündet, eben so die Blase, die fast leer war, die Nieren zeigten deutliche Congestion. (American Journal of Pharmacy. Vol. XL VIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 451 seq.).

Stickstoffbestimmung in organischen Körpern, insbesondere in Düngmaterialien.

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass gebildete Landwirthe, welche den verschiedenen Werth des in Düngmaterialien enthaltenen Gesammtstickstoffs wohl kennen, an den

Agriculturchemiker häufig mit der Forderung herantreten, die Form zu bestimmen, in welcher der Stickstoff in einem gewissen Material enthalten ist, hat F. Jean die mancherlei üblichen Methoden der Stickstoffbestimmung untersucht und empfiehlt als leicht ausführbar und zuverlässig das folgende Verfahren.

Man bestimmt zunächst die Gesammtmenge des vorhandenen Stickstoffs durch Erwärmen der Substanz mit Aluminium und Kalilauge, wobei aller vorhandene Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird, welches man in Normalsalzsäure leitet und durch Rücktitriren derselben seiner Menge nach kennen lernt. Nun wird eine zweite Menge des zu untersuchenden Körpers mit Wasser erschöpft und der Auszug mit Magnesia der Destillation unterworfen, wobei nur das als solches vorhandene Ammoniak entweicht, gleichfalls in Normalsalzsäure aufgefangen und so quantitativ bestimmt wird.

Ein weiterer Auszug einer dritten Substanzmenge wird mit Eisenchlorürlösung gemischt, durch ein Trichterrohr rauchende Salzsäure hinzugegeben und das sich nun während des Kochens entwickelnde Stickoxyd über Quecksilber aufgefangen und gemessen, wobei noch durch Titriren des unverändert gebliebenen Eisenchlorürs eine Controle geübt werden kann. Die hierbei erhaltene Stickstoffmenge war als Nitrat vorhanden und zieht man sie, sowie das durch die zweite Operation gefundene Ammoniak von der beim ersten Versuch ermittelten Gesammtstickstoffmenge ab, so giebt der Rest diejenige Stickstoffmenge an, welche in organischer Form, als Proteïnkörper, vorhanden war. (Bull. de la Soc. Chim. de Paris. Tome XXVI. No. 1. pag. 10.). Dr. G. V.

Titrirung des Stickstoffgehalts im Dünger.

Für Apotheker, welche nicht mit allen Apparaten zur Ausführung einer Elementaranalyse ausgerüstet sind, mag es von Werth sein, zu erfahren, dass Houzeau einen verhältnissmässig einfachen Apparat zusammengestellt hat, welcher die Stickstoffbestimmung von Dünger und vielen anderen stickstoffhaltigen organischen Körpern mit Leichtigkeit auszuführen erlaubt. Dieses Azotimeter besteht in der Hauptsache aus einem kleinen Verbrennungsofen aus Eisenblech, heizbar durch sechs Spiritus- oder auch Gasflammen. Ihm sind beigegeben eine gewisse Anzahl von Verbrennungs-

röhren, in der richtigen Reihenfolge gefüllt mit oxalsaurem Kalk, Natronkalk und grob gestossenem Glas und mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr versehen, ferner eine graduirte Burette und eine genau titrirte alkalimetrische, resp. azotimetrische Flüssigkeit. Nachdem eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Materials mit der mittleren Partie Natronkalk gemengt und wieder an die richtige Stelle in das Verbrennungsrohr gebracht worden, wird mit dem Erhitzen in einer genau beschriebenen Weise begonnen und die sich entwickelnden Gase durch die gebogene Glasröhre in einen mit Wasser gefüllten Cylinder geleitet, dessen Inhalt durch einen Tropfen der azotimetrischen Flüssigkeit nach vorherigem Zusatz von etwas Lackmus geröthet wurde. Sobald die Ammoniakentwicklung beginnt, wird sich das vorgeschlagene Wasser blau färben, worauf man wieder von der titrirten Säure zusetzt und sofort, wobei aus dem endlichen Gesammtverbrauch der letzteren der Stickstoff nach beigegebener Tabelle berechnet und schliesslich in Procenten ausgedrückt wird. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXV. Dr. G. V. pag. 91).

Behandlung der Schmelzmasse beim Aufschliessen von Silicaten.

Um die Schmelze nach dem Aufschliessen von Mineralien durch Kali-Natron-Carbonat leicht aus dem Platintiegel entfernen zu können, empfiehlt C. Störkmann aus langer Erfahrung folgenden Kunstgriff.

Nachdem die Aufschliessung in starker Hitze beendet ist, lässt man die Masse mit dem Tiegel völlig erkalten. Darauf erhitzt man nochmals, aber nur so lange, bis der Rand des Kuchens zum Schmelzen kommt, und lässt dann wieder erkalten. Darauf bedeckt man die Masse mit Wasser, welches man in den Tiegel spritzt, erwärmt einen Augenblick durch Unterhalten der Flamme und "sofort löst sich der Kuchen los." — Drückt man nun mit einem Glasstabe auf den Rand des Kuchens, so kann man ihn im Tiegel wenden und meist als Ganzes in eine Porzellanschaale ausschütten, wo er mit Wasser so lange erwärmt wird, bis er zergangen ist. Den Tiegel reinigt man mit etwas Wasser und Salzsäure, und spült die Reste ebenfalls in die Schaale. Die Platintiegel müssen frei von Beulen sein und dürfen keine zu hohe und schmale Form haben; der des Verfassers hatte

38 MM. Höhe, ebenso viel oberen und 21 MM. unteren Durchmesser. Auch Tiegel von 41 MM. Höhe, 33 MM. oberem und 19 MM. unterem Durchmesser zeigten sich brauchbar; jedoch ist die breitere Form bequemer. Um Beulen zu vermeiden, unterlasse man stets, den Tiegel zu biegen oder zu drücken. Schon vorhandene Beulen klopfe man vorsichtig, womöglich über einer Form, heraus. Die aufzuschliessende Substanz mengt Verfasser mit dem 2½ bis 3 fachen Gewicht kohlens. Kali-Natron und giebt oben auf noch eine Messerspitze Salpeter. Letzterer erhält den Tiegel blank und verhütet die Bildung von Platinlegirungen. (Zeitschrift für anal. Chemie. 15. Jahrg. 3. Hft. S. 283.). Dr. E. F.

Verhalten der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure zum Licht.

Eine derartige Auflösung dem Tageslicht ausgesetzt, bildet nach längerer Zeit einen gelben, aber phosphorsäurefreien Absatz. Derselbe wird von M. Jungk, der ihn näher untersucht hat, als eine Modification der Molybdänsäure bezeichnet. In dunklen oder blauen Flaschen aufbewahrt, bildete sich dieser Absatz gar nicht, oder doch nur in sehr unbedeutender Menge. (Zeitschrift f. anal. Chemie. 15. Jahrg. 3. Hft. S. 290.).

Dr. E. F.

Zur Jodstärkereaction.

Puchot fand gelegentlich der Untersuchung verdächtiger Butter auf eine Beimischung von Amylum, dass die Bildung von Jodstärke nicht stattfindet, also eine Bläuung stärkmehlhaltiger Flüssigkeiten nicht eintritt, wenn gleichzeitig gewisse stickstoffhaltige organische Körper zugegen sind, z. B. Eiweiss. Ebenso verhält sich Milchserum. Schon gebildete Jodstärke wird durch Eiweisszusatz wieder entfärbt, offenbar weil das Eiweiss ihr das Jod entzieht und mit letzterem eine feste Verbindung eingeht. Hierfür spricht auch der Umstand, dass reichlich zugesetztes Jod die blaue Färbung wieder hervorruft. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. p. 221.).

Dr. G. V.

Bestimmung des Schwefels in Kohle

nach Dunnington. 202 Thle. schwefelfreier Salpeter und 53 Thle. schwefelfreies kohlensaures Natron werden zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse pulverisirt.

Die zu untersuchende Kohle wird mit 15 Thln. dieser Schmelze in einem Agatmörser gemischt, mit 15 Thln. sch wefelfreier kohlens. Magnesia zusammengerieben und in einem bedeckten Platintiegel so erhitzt, dass die ganze Mischung innerhalb 2—3 Minuten vollständig flüssig ist. Nach dem Abkühlen wird die Masse 3—4 Mal mit kochendem Wasser ausgesüsst, die Lösungen filtrirt, mit HCl angesäuert, erwärmt und die Sulfate wie gewöhnlich mit BaCl² gefällt und daraus der S berechnet. (The american Chemist. No. 75. September 1876. pag. 83.). Bl.

Eine neue Titrirmethode für schwefelsaure Alkalien.

Zur maassanalytischen Bestimmung schwefelsaurer Alkalien versetzt Jean deren Lösung mit überschüssigem Barytwasser und dann mit einer genügenden Menge kohlensauren Wassers, um hierdurch nicht allein den überschüssigen Baryt als kohlensauren auszufällen, sondern auch die als solche abgeschiedenen Alkalien in kohlensaure zu verwandeln. Dem Filtrat wird Lackmustinctur und dann bis zur beginnenden Röthung Normalschwefelsäure zugesetzt. Die hierbei verbrauchte Menge der letzteren ist natürlich genau gleich derjenigen, welche ursprünglich mit den Alkalien verbunden war, und damit diese ermittelt. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXV. pag. 112.). Dr. G. V.

Neue Methode, freie Schwefelsäure oder Salzsäure im Essig, im Citronsaft und ähnlichen Flüssigkeiten nachzuweisen.

Da der Essig, ausser wenn er destillirt ist, nicht blos aus Essigsäure und Wasser besteht, sondern immer Kali- und Natronsalze organischer Säuren, als der Essigsäure und Weinsteinsäure, ferner Chlornatrium enthält, so leuchtet ein, dass Schwefelsäure und Salzsäure, wenn sie in kleinen Mengen dem Essig zugesetzt wurden, nicht als im freien Zustande

darin vorkommend betrachtet werden können. Sie werden vielmehr nach Hehner die Salze der organischen Säuren in äquivalenter Menge zersetzen. Sobald noch unzersetztes essigsaures oder weinsaures Salz im Essig vorhanden ist, kann keine Spur freier Mineralsäure gegenwärtig sein. die organischen Salze der Alkalien beim Einäschern in kohlensaure Salze verwandelt werden, so lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass bei alkalischer Reaction der Asche des Essigs freie Mineralsäure in demselben nicht vorhanden sein konnte. Wenn aber die Asche neutral reagirt, so war wahrscheinlich freie Mineralsäure vorhanden. Die Menge derselben lässt sich sehr genau bestimmen in der Weise, dass man dem verdächtigen Essig ein bekanntes, genau gemessenes Volum einer Decinormal-Natronlösung zusetzt, etwas mehr als zur Neutralisation aller muthmasslich vorhandenen Mineralsäure nöthig sein würde, abdampft und einäschert. Der Alkaligehalt der Asche giebt alsdann das Maass für die Menge der freien Schwefelsäure oder Salzsäure. Gesetzt, man habe 20 C.C. Natronlösung zugefügt und nach der Einäscherung findet man durch Titrirung mit Normalsäure nur einen 5 C.C. entsprechenden Alkaligehalt, so sind 15 C.C. der Natronlösung durch die Mineralsäure im Essig neutralisirt.

Da der Neutralisationspunkt mit Lackmus viel besser und genauer zu ermitteln ist, wenn man roth zu blau, statt umgekehrt, titrirt, so verfährt man besser der Art: 50 C.C. Essig werden mit 25 C.C. Zehntnormalnatronlösung versetzt, welche 0,200 Procent Schwefelsäure neutralisiren. Die Flüssigkeit wird in einer Platinschaale abgedampft, eingetrocknet und eingeäschert; dann fügt man 25 C.C. Decinormalschwefelsäure zu, genau entsprechend dem Natron, erwärmt zur Austreibung der Kohlensäure und filtrirt in einen Becher, das Filter mit heissem Wasser nachwaschend. Zu dem Filtrat setzt man Lackmustinctur und ermittelt durch Decinormalnatron die Säure, wo denn das Volum der zur Neutralisation erforderlichen Alkalilösung direct das Verhältniss der freien Mineralsäure im Essig angiebt. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 333. Novbr. 1876. pag. 391.).

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs.

Finot und Bertrand wenden zur Werthbestimmung der Alkalisulfocarbonate folgende Methode an, welche auf der schon bei 60° vollständig eintretenden Zersetzung des sulfokohlensauren Zinks basirt.

Zehn Gramm des zu untersuchenden Alkalisulfocarbonates werden mit 25 C.C. Wasser und 10 C.C. einer concentrirten Zinksulfatlösung in einem einschliesslich seines Inhalts zuvor genau gewogenen Kolben langsam und vorsichtig erwärmt, bis die Zersetzung des anfänglich gebildeten Zinksulfocarbonates vollendet und die Flüssigkeit von dem noch übrig gebliebenen Schwefelzink weiss geworden ist. Der dabei fortgegangene Schwefelkohlenstoff musste durch eine aufgesetzte Röhre streichen, in der mit Schwefelsäure getränkter Bimsstein sich befand, so dass mitgegangenes Wasser zurückgehalten wurde. Zuletzt lässt man einen Luftstrom etwaige Reste von Schwefelkohlenstoff mitnehmen und bestimmt nun durch eine zweite Wägung den Gewichtsverlust des Apparats und damit die Menge des in 10 g. Sulfocarbonat enthalten gewesenen Schwefelkohlenstoffs. (Journ. de Pharm. et de Chimie, 4. Série. Tome XXIV. pag. 298.). Dr. G. V.

Zur Bestimmung der CO² im Kohlensäureapparate.

Wird zur Bestimmung der CO² im Carbonate der Kohlensäureapparat angewandt und die CO² aus dem Gewichtsverlust berechnet, so sind die Resultate ungenau.

Die CO², welche durch irgend eine stärkere Säure aus den Carbonaten getrieben und gegen Ende durch Erhitzen aus dem Apparat und um eine Wiederaufnahme nach dem Erkalten zu vermeiden, durch Aussaugen des heissen Apparates nur allein entfernt wird, reisst Wasserdämpfe, HCl etc. mit sich, wenn der Apparat heiss ausgesaugt wird.

Land setzt desshalb dem abgewogenen Carbonat ein Stückchen Paraffin zu und wiegt dieses als zum Apparat gehörend, mit. Wird jetzt die Flüssigkeit erhitzt, so schmilzt das Paraffin und bedeckt die Flüssigkeit und diese kann ruhig erkalten, ohne dass eine Wiederabsorption des Gases stattfindet. Nach dem Erkalten wird der Apparat ausgesaugt und gewogen.

Die Trockenröhre füllt Verfasser mit Bimsstein, welcher vorher mit schwefelsaurer Kupferlösung gesättigt war, und etwas CaCl, beide durch etwas Wolle oder Asbest getrennt.

Die Bestimmungen fand Verf. viel genauer, so dass dieser kleine Zusatz zu empfehlen ist. (American Chemist. No 76. October 1876. p. 125.). Bl.

Volumetrische Bestimmung von Bicarbonaten neben freier Kohlensäure.

Die von dem Maassanalytiker so häufig empfundene Unannehmlichkeit, dass die Farbe der Lackmustinctur schon unter dem Einfluss der freien Kohlensäure etwas verändert wird, umgeht E. Jaquemin auf die Weise, dass er an Stelle der Lackmustinctur als Indicator für die Neutralität eine Mischung von Pyrogallussäure - und Eisenchloridlösung verwendet. solche Mischung wird nemlich durch alkalisch reagirende Körper, mithin auch durch Bicarbonate violett gefärbt, welche Farbe bei erfolgter Neutralisation sofort in hellbraun übergeht, ohne dass gleichzeitig anwesende freie Kohlensäure diesen Farbenübergang auch nur im Mindesten alterirte. Leichtigkeit, mit der das Ende der Reaction beurtheilt werden kann, macht es nach Jaquemin möglich, die Menge von Bicarbonaten auch in solchen Wässern zu bestimmen, die davon nur minimale Quantitäten enthalten, wie dies bei Brunnen-, Flusswässern u. dergl. der Fall ist. (Journal de Pharm. et de Chimie. IV. Série. Tom. XXIII. pag. 412.).

Dr. E. H.

Titrirung von Arsen.

Ein von Champion und Pellet angegebenes Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Arsens besteht im Wesentlichen:

- 1) In der Ueberführung des Arsens in das Sulfür,
- 2) Auflösung des letzteren in Ammoniak und Saturiren mit Essigsäure,
- 3) Titriren des Arsens in dieser, jetzt mit Amylumlösun versetzten Flüssigkeit mittelst Jod. (Bulletin de la Sociét Chimique de Paris. Tome XXVI. No. 12. pag. 541.).
 Dr. G. V.

C. Bücherschau.

And the second section is the second section of the second section of the second section is the second section of the second section is the second section of the second section section is the second section of the second section s

Kryptogamen-Flora von Schlesien. — Im Namen der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur herausgegeben von Prof. Dr. Ferdinand Cohn. — Erster Band. Gefäss-Kryptogamen, bearbeitet von Dr. K. Gustav Stenzel. Laub- und Lebermoose, bearbeitet von K. Gustav Limpricht. Characeen, bearbeitet von Prof. Dr. Alexander Braun. — Breslau, 1876/77. — J. U. Kern's Verlag (Max Müller). — XII. und 471 S. —

Es war gewiss ein glücklicher Gedanke des Herausgebers vorliegenden Werkes, dem allverehrten Präses der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur, Herrn Geb. Medicinalrath Prof. Dr. Göppert, zur Feier seines 50 jährigen Doctor-Jubiläums (11. Januar 1875) eine wissenschaftliche Huldigung durch Herausgabe einer Gesammtslora der Kryptogamen Schlesiens darzubringen, welche dem hochverdienten Nestor der schlesischen Botaniker gewidmet ist.

Hat doch der gefeierte Jubilar selbst seit einem halben Jahrhundert die Kryptogamenkunde Schlesiens nach allen Richtungen hin mächtig gefördert, theils durch eigene Forschungen, theils durch Anregung zahlreicher Schüler! —

Die Resultate aller dieser Forschungen, sie sind niedergelegt in dieser Kryptogamen-Flora, deren 1. Band vor kurzem erschienen ist. Derselbe ist von Specialforschern bearbeitet, deren Leistungen weit über die Grenzen Schlesiens heraus rühmlichst bekannt sind. Es dürfte gerade dieser 1. Band von dem grössten Interesse für die ganze botanische Welt schon desshalb sein, weil er die letzte Arbeit einschliesst, die der unvergessliche und unersetzliche Alexander Braun noch kurze Zeit vor seinem zu früh erfolgten Tode vollendet hat: die Bearbeitung der Characeen! Und diese glauben wir auch als die Perle des kostbaren Werkes bezeichnen zu dürfen! Eine Monographie, welche nicht nur die systematischen, sondern auch die entwicklungsgeschichtlichen und morphologischen Verhältnisse erschöpfend behandelt, umfasst sie alle bekannten Characeen des deutschen Reichs.

Mit gleicher Meisterschaft haben die Herren Dr. Stenzel und G. Limpricht ihre Aufgaben gelöst. Jeder der betreffenden Abtheilungen der Kryptogamen geht ein kurzer historischer Abriss voraus; dann folgen detaillirte Schilderungen der Verbreitung im Gebiete, nach den Höhen und dem Substrate, eine Uebersicht des in dieser Flora befolgten Bystems, eine kurze Darstellung der organographischen und morphologi-

schen Elemente, bis endlich die Aufzählung und Beschreibung der einzelnen Arten den Abschnitt beschliesst. Die Beschreibungen sind durchgehends vorzüglich; in präciser und klarer Darstellungsweise sind die Diagnosen von Gattung und Art durch Hervorheben der charakteristischen Merkmale auch dem Anfänger verständlich. — Der zweite Band dieser Kryptogamen-Flora wird binnen Jahresfrist erscheinen und enthält die Algen, bearbeitet von Dr. Oscar Kirchner, Sanitätsrath Dr. Bleisch, und Prof. Dr. Ferdinand Cohn, die Flechten, bearbeitet von Prof. Dr. Körber und Garteninspector B. Stein, während der 3. Band, die Pilze, bearbeitet von Oberstabsarzt Dr. Schröter, enthaltend, spätestens im Jahre 1879 zur Versendung kommen wird. —

Wir wünschen dem Werke eine glückliche Vollendung, — einem Werke, das, einzig in seiner Art dastehend, der botanischen Literatur aller Länder zur Zierde gereichen und des ausgezeichneten Mannes, dem es gewidmet ist, sich gewiss würdig erweisen wird. —

Geisa, im Juni 1877.

A. Geheeb.

Schlüssel der Gattungen und Blüthenkalender zu Hochstetter's populärer Botanik für Schule und Haus. — Neu bearbeitet von Wilhelm Hochstetter, K. Universitätsgärtner in Tübingen. — Stuttgart, Verlag von Schickhardt & Ebner. — VIII und 199 S. —

Hochstetter's "Populäre Botanik" ist ein beliebtes Volksbuch geworden, für dessen praktische Brauchbarkeit die bereits in 4. Auflage erschienene, von dem Sohne des verstorbenen Ch. F. Hochstetter besorgte Bearbeitung der beste Beweis ist. Vorliegendes Taschenbuch, zum praktischen Gebrauch auf Excursionen bestimmt, bildet den Begleiter und Schlüssel zum II. Bande der speciellen Botanik, in welchem die in Deutschland, Oesterreich und der deutschen Schweiz wildwachsenden Pflanzen beschrieben sind. Die hinter den verschiedenen Arten im Blüthenkalender und die hinter den Gattungen im Schlüssel stehenden Zahlen weisen auf die Seite hin, auf welcher im II. Bande die nähere Beschreibung der Gattungen und Arten zu finden ist, während die im Blüthenkalender vor den Gattungsnamen stehenden Zahlen die Klasse und Wie in den früheren Aufla-Ordnung des Linné'schen Systems angeben. gen, so werden auch in diesem Excursionsbuch die Pflanzen in 5, resp. 6 besondere Gärten eingetheilt, nemlich: 1) Holzpflanzen, 2) Krautpflanzen und krautartig aussehende kleine Sträucher, 3) Graspflanzen, 4) lilienartige Pflanzen, 5) Wasserpflanzen, 6) Farnkräuter. Jeder dieser Gärten ist nach dem Linne'schen System geordnet. — Der Blüthenkalender giebt die Monate an, in welchen die in Deutschland, Oesterreich und der Schweiz am häufigsten wild sich findenden Pflanzen ihre Blüthezeit haben und theilt sich in 5 besondere Kalender, den 5 ersten Gärten des Schlüssels entsprechend. Der 2., 4. und 5. Kalender zerfällt in 3 Hauptabtheilungen, Frühling, Sommer und Herbst, jede dieser Hauptabtheilungen hat wieder ihre Unterabtheilungen nach den Farben der Blüthen, so dass zuerst die weissblühenden, dann die gelbblühenden, 3) die blaublühenden, 4) die

rothblühenden, 5) die braunblühenden und 6) die grünblühenden Kräuter verzeichnet sind. Endlich ist bei jeder dieser Abtheilungen eine Anordnung nach den Standorten getroffen worden. Die Bäume und Sträucher (Kalender I) sind einfach nach den Monaten geordnet, und auch die Graspflanzen (Kalender III) entbehren der Angabe der Farbe der Blüthen, da ihr Unterschied in dieser Beziehung sehr unbedeutend ist. Sie sind nach ihren Standorten, die Scheingräser ausserdem noch nach ihrer Grösse geordnet.

. Wir zweifeln nicht daran, dass dieses rein auf das Practische gerichtete Buch dem Anfänger zur bequemen Orientirung auf Excursionen von Nutzen sein wird. —

Geisa, im Juni 1877.

A. Geheeb.

Uebersicht der speciellen Drogenkunde, von Dr. med. Ferd. Aug. Falck, Privatdocent an der Universität in Kiel. — Kiel, Schwers'sche Buchhandlung, 1877. — V. und 37 S. —

Dieses vorzugsweise als Leitfaden bei den Vorlesungen des Verfasser's ausgearbeitete Schriftchen beschenkt uns mit einer Classification der Drogen von einem neuen Gesichtspunkte aus, welche vom Verf., nach einem kurzen vergleichenden Ueberblick der pharmakognostischen Literatur, in folgender Weise motivirt wird: "Je länger ich über die Classifica-tion der Drogen nachdenke, um so weniger vermag ich einzusehen, dass die Spaltung des Materials der Pharmakognosie in 3, rcsp. 2 Theile (Thier-, Pflanzen- und Mineralreich) naturgemäss sei. Aus welchem Grunde hat man denn z. B. die Belladonnawurzel zur Droge erhoben? Etwa desshalb, weil sie zu den Wurzeln zählt oder desshalb, weil ihre Stammpflanze im natürlichen System zu den Solanaceen gerechnet wird oder desshalb, weil sie eine auffallende Wirkung hat? Doch sicher nur aus dem zuletzt angeführten Grunde! Da das Atropin der wirksame Bestandtheil der Belladonnawurzel ist, so kann über das Wesen der Droge kein Zweifel bestehen. Es liegt im genannten Alkaloïd. Was von der Belladonnawurzel soeben dargethan wurde, gilt auch für die übrigen Drogen. Wenn die Classification derselben nach haltbaren Principien geschehen soll, so müssen sie nach den wirksamen Bestandtheilen geordnet werden. Diese Forderung muss zur Zeit gestellt und festgehalten werden, wenn die Erfüllung derselben auch hier und dort Schwierigkeiten macht. Letztere sind nur dadurch bereitet, dass die Forschung noch nicht so weit gekommen ist, den wirksamen Bestandtheil einer jeden Droge zweifelsfrei anzugeben. Drogen der Art sind bei der Classification so zu behandeln, dass an Stelle des unbekannten Stoffes derjenige Stoff, welcher die Droge am meisten auszeichnet, zu Hülfe genommen wird."

Nach diesen Principien theilt Verf. die Drogen in folgende 11 Classen ein:

I. Drogen, welche Alkaloïde enthalten; II. Drogen, welche Säuren, Anhydride, Aldehyde und Amidoderivate enthalten; III. Drogen, welche Aether und Kohlenwasserstoffe enthalten; IV. Drogen, welche Glucosïde enthalten; V. Drogen, welche durch ihnen eigenthümliche, chemisch indifferente Stoffe

ausgezeichnet sind; VII. Drogen, welche ätherische Oele enthalten; VIII. Drogen, welche Harze enthalten; IX. Drogen, wertwoll durch ihren Gehalt an Kohlenhydraten; X. Drogen, welche durch keine ihnen eigenthümliche Stoffe ausgezeichnet, äusserlich zur Anwendung kommen; XI. Drogen, welche durch einen hohen Gehalt an anorganischen Bestandtheilen (kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk) ausgezeichnet sind. — Jede Classe zerfällt wieder in Ordnungen, Unterordnungen und Gruppen, bei deren Aufstellung Verf. zunächst an chemische, in zweiter Linie erst an botanische und zoologische Thatsachen angeknüpft hat. Zur Einreihung der phanerogamischen Stammpflanzen in die Familien wurde der "Syllab us der Vorle sungen über Phanerogamenkunde" von Dr. A. W. Eichler, zur Classification der Stammthiere der animalischen Drogen das Werk von Claus benutzt; für die Formeln der chemischen Stoffe wurde C = 12 angenommen. —

So neu und eigenthümlich uns auch diese Eintheilung der Drogen erscheinen mag, deren Durchführung auf mancherlei, vom Verf. selbst anerkannte Schwierigkeiten stossen wird, so halten wir diese Uebersicht dennoch für eine sehr verdienstvolle Arbeit, welche gewiss vielfach anregend wirken und zum Nachschlagen und Repetiren von Nutzen sein wird.

Geisa, im Juni 1877.

A. Geheeb.

Der Kohle-Druck und dessen Anwendung beim Vergrösserungs-Verfahren. Nebst einer Notiz über Photomikrographie von Dr. Paul E. Liesegang. Fünfte Auflage. Düsseldorf.

Ein Beweis für die Zweckmässigkeit des Werkes ist schon der, dass dasselbe bereits in fünfter Auflage vorliegt. Der Kohledruck hat sich neben dem Chlorsilberdruck, trotzdem er verhältnissmässig viel jünger ist, schon ziemlich bedeutend Terrain erobert, wenn er auch noch lange nicht so einfach zu handhaben ist wie dieser. Da der Kohlenstoff einer der beständigsten Körper ist, welchen wir kennen, so werden auch die durch denselben erzeugten Bilder unbegrenzt lange haltbar sein.

Jedem, der sich mit diesem zukunftsreichen Verfahren bekannt machen will, ist das vorliegende Buch nur zu empfehlen.

Dresden.

Dr. E. Geissler.

ARCHIV DER PHARMACIE.

9. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

August Husemann.

Nekrolog.

Die nachfolgenden Mittheilungen über das Leben und die wissenschaftliche Thätigkeit des am 17. Juli im rüstigen Mannesalter verstorbenen Dr. phil. August Husemann, früheren Professors der Chemie und Physik an der Kantonsschule in Chur, dürften vielen Deutschen Apothekern nicht unwillkommen sein. Wohl wenige Fachgenossen kennen den Verstorbenen noch aus der Zeit, wo er selbst als Pharmaceut in verschiedenen Orten Deutschlands thätig war. Eine nicht unbedeutende Zahl hat ihn später, als er als Docent der Chemie und Assistent an einem noch jetzt von Studirenden der Pharmacie stark besuchten Laboratorium einer Deutschen Hochschule wirkte, als Lehrer kennen und schätzen gelernt. Durch seine wissenschaftlichen Leistungen schon in dieser Periode in weiteren Kreisen bekannt geworden, hat er seit der Zeit, wo ihn die Annahme einer anderen Stellung nicht allein der Deutschen Heimath entführte, sondern auch den pharmaceutischen Interessen mehr zu entfremden schien, bei uns durch eine grössere Reihe wissenschaftlicher Aufsätze, die zum Theil im Archiv publicirt wurden, und durch mehrere unfangreiche Werke die Zahl derjenigen Apotheker bedeutend vergrössert, welche durch ihn Belehrung gefunden haben.

Die reiche Fülle seiner wissenschaftlichen Leistungen ist besonders den Apothekern und Aerzten zu Gute gekommen und wird ihm bei beiden ein wohlverdientes Andenken über das Grab hinaus bewahren. Man wird den Mann, dem wir sie verdanken, um so höher schätzen, wenn man weiss, dass derselbe schon von früher Jugend auf schwächlich und kränklich war und mit einem complicirten Brustleiden ringen musste, das bei Verschlimmerungen ihm schon früh so heftige Athemnoth bereitete, dass er viele Tage und Nächte nur im Bette sitzend zubringen musste, und welches ihn in den letzten vierzehn Jahren wiederholt an die Schwelle des Todes führte. Man wird seine Arbeitskraft bewundern müssen, wenn man erwägt, dass es ihm nie vergönnt war, über sachverständige Assistenten oder Schüler zu gebieten, die ihn mit Vorarbeiten unterstützen konnten; alle seine zahlreichen mühsamen und zeitraubenden Untersuchungen und Analysen, mit Ausnahme einzelner phytochemischer, bei denen ihm fleissige Hände geholfen, hat er mit eigener Hand vollendet.

August Heinrich Husemann wurde am 5. September 1833 zu Stolzenau im ehemaligen Königreiche Hannover geboren, wo sein Vater noch jetzt in hohem Alter lebt. erhielt seine Schulbildung theils in Privatinstituten seines Geburtsortes, theils auf dem Gymnasium zu Detmold und widmete sich Ostern 1848 der Pharmacie, die er auf der damals von dem jetzigen Fürstl. Lippeschen Medicinalrathe G. Quentin geleiteten Detmolder Hofapotheke erlernte. Nach vollendeter Lehrzeit fungirte er als Apothekergehülfe in mehreren Hannoverschen Orten, zuerst in Lamspringe (1852-53), dann in Aurich (1853 - 55) und Nienburg (1855 - 1857), von wo aus er Ostern 1857 die Universität Göttingen bezog. Nach vollendetem pharmaceutischen Studium und glänzend bestandenem Hannoverschen Staatsexamen nahm er 1858 wiederum eine Gehülfenstelle in Osnabrück an, die er jedoch schon nach einem halben Jahre aufgab, um seinen längst gehegten Plan, sich ganz der Chemie zu widmen, auszuführen. Michaelis 1858 nach Göttingen zurückgekehrt, studirte er daselbst unter Wöhler und Limpricht Chemie und wurde im Sommer 1860 Assistent an dem damals neu eingerichteten, unter Leitung von Prof. C. Bödeker stehenden physiologisch-chemischen Laboratorium. Hier vollendete er seine Studien über die eigenthümlichen Bestandtheile von Daucus Carota, welche den Gegenstand seiner Inauguraldissertation bilden, auf Grund deren er am 8. August 1860 zum Dr. phil. promovirt wurde.

Schon in seiner Studienzeit hatte August Husemann mannigfache Gelegenheit, sein eminentes Lehrtalent zur Geltung zu bringen. Seit 1859 hielt er regelmässige Repetitorien und Examinatorien über pharmaceutische Chemie und der Kreis seiner Zuhörer erweiterte sich bald so, dass in den Jahren 1860 — 63 kaum ein Pharmaceut in Göttingen studirt haben dürfte, welcher nicht an denselben Theil genommen hätte. Auch das physiologisch-chemische Laboratorium füllte sich rasch in dieser Zeit mit Pharmaceuten und bot ihm Gelegenheit zu Belehrung in der verschiedensten Weise und Arbeit in Hülle und Fülle. Zu dieser Lehrthätigkeit kamen seit 1862, wo er sich an der Universität Göttingen als Privatdocent der Chemie habilitirte, noch stark besuchte Vorlesungen über pharmaceutische und gerichtliche Chemie hinzu.

Wie sehr er die letzterwähnte Partie der Chemie mit Meisterschaft beherrschte, davon legte er im Jahre 1862 den besten Beweis durch die Bearbeitung des chemischen Theiles des von ihm in Gemeinschaft mit seinem Vetter und nachmaligen Schwager Dr. med. Th. Husemann herausgegebenen Handbuches der Toxikologie (Berlin, G. Reimer) ab. Es war keine Ueberhebung, dass er, nachdem er erst durch eine sehr sorgsam ausgeführte Dissertation in die Reihe der chemischen Schriftsteller sich eingeführt hatte, sofort mit einer so umfangreichen Arbeit, welche die ausgedehntesten Studien und umfassendes eigenes Forschen voraussetzt, auftrat. Die Arbeit, durch welche sein Name in den weitesten Kreisen bekannt geworden ist, zeugt auf jeder Seite von den ausgeführten gewaltigen Vorarbeiten, die er dazu unternommen, und hat die ungetheilte Anerkennung der Fachgenossen gefunden, welche speciell im Gebiete der forensischen Chemie thätig waren. Die Bearbeitung des Stoffes zeigt jene Klarheit und Durchsichtigkeit, welche auch die späteren Abhandlungen

A. Husemann's auszeichnet. Für viele jüngere Gerichts-Chemiker ist der als "Ermittlung der in gerichtlich medicinischer Hinsicht wichtigsten Gifte" (S. 179 — 233) überschriebene Abschnitt ein Leitfaden bei ihren Untersuchungen geworden.

Inzwischen wurden übrigens auch andere Theile der Chemie nicht vernachlässigt. Zunächst folgten einige Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie, welche weniger dem Arzte und Apotheker als dem Chemiker von Fach zu Gute kamen. Schon 1860 hatte er sich bemüht, das problematische Sulfocarbamid, den dem Rhodanammonium isomeren Harnstoff, durch Einwirkung des Chlorürs vom Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak zu erhalten. Aber auch die Methode Natanson's für die künstliche Bildung des Harnstoffs gab ihm, auf die Rhodanverbindungen übertragen, ein negatives Resultat, indem er durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsulfocarbonat stets nur Aethylmercaptan und Rhodanammonium erhielt, wie ihm auch Methyl-, Aethyl- und Allylsulfocarbonat bei Behandlung mit Ammoniak stets Rhodanammonium lieferten. War durch diese Arbeit auch nicht das Ziel erreicht, nach dem er gestrebt hatte, so ergab sie doch theils eine reiche theoretische Ausbeute in Bezug auf die Constitution des Rhodanammoniums und der Rhodanverbindungen überhaupt. theils practische Resultate, z. B. eine sehr einfache Methode zur Darstellung des Aethylsulfocarbonats, theils führte die weitere Verfolgung derselben Aug. Husemann zur Entdeckung verschiedener bisher nicht dargestellter organischer Verbin-Dahin gehört in erster Linie der Sulfokohlensäure-Aethylglycolaether (Aethylensulfocarbonat), dann das bei der Darstellung des letzteren zuerst erhaltene, später aus amorphem Aethylensulfür von ihm dargestellte Diäthylen sulfür und verschiedene Verbindungen des Sulfäthylens, hierauf das Dimethylensulfür und sechs neue Sulfocarbonate der Aethyl-, Allyl- und Aethylenreihe, welche mit Ammoniak ebenfalls nur Rhodanammonium und den entsprechenden Mercaptan gaben, endlich eine grosse Anzahl von Salzen der äthylenschwefligen Säure (Disulfätholsäure). Die Einzelheiten dieser Untersuchungen sind

theils in den Nachrichten der Göttinger Societät der Wissenschaften (1861/62), theils im chemischen Centralblatt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie publicirt.

Bald jedoch zog es A. Husemann wieder zur Phytoche-Wenn er in seiner ersten Arbeit dieser Art eine mie zurück. exacte chemische Prüfung zweier bereits bekannter Pflanzenstoffe, des in der gelben Mohrrübe enthaltenen Carotins und Hydrocarotins, sich zur Aufgabe gemacht hatte: so waren es jetzt höhere Ziele, denen er nachstrebte. Es war ihm durch seine forensisch-chemischen Studien klar geworden, dass viele durch starke Wirksamkeit ausgezeichnete Vegetabilien noch gar nicht oder doch nur ungenügend untersucht seien, so dass die angeblichen activen Principien als Gemenge verschiedener, zum Theil vielleicht ganz entgegengesetzt wirkender Stoffe erschienen, und dass die Isolirung vieler reinen Pflanzenstoffe wegen der grossen Löslichkeit derselben, zumal in Wasser, andere Methoden erfordern, als bisher meist in Anwendung gebracht wurden. In dieser Richtung untersuchte er nun unter Beihülfe des damals in Bödeker'schen Laboratorium arbeitenden Dr. W. Marmé mehrere zu den Giftpflanzen zählende Gewächse, zunächst Lycium barbarum, dann verschiedene Species von Helleborus und endlich Cytisus Laburnum und einige verwandte Arten der letzteren Gattung. gelang ihm dabei die Isolirung der unter dem Namen Lycin und Cytisin bekannt gewordenen Alkaloïde und des Glycosids Hellebore in, welches die Wirkung der Nieswurzarten auf das Herz repräsentirt. Beim Lycin wurde zum ersten Male bei Abscheidung einer Pflanzenbase die Ausfällung mit phosphorwolframsaurem Natron benutzt, während beim Cytisin die Ausfällung mit Gerbsäure zur Isolirung führte. Lycin hat er, wie er später nachwies, denjenigen basischen Körper entdeckt, welcher, mehrere Jahre später (1866) von Scheibler nach derselben Methode im Runkelrübensafte aufgefunden, unter dem Namen Betain bekannter geworden ist, und die Aufmerksamkeit der Chemiker durch seine künstliche Darstellung durch Peter Gries und seine Beziehungen zum Neurin und Muscarin bis in die jüngste Zeit wach erhalten hat

lage für den landwirthschaftlichen Unterricht," welche zunächst für die mit der Kantonsschule in Verbindung stehende landwirthschaftliche Anstalt auf Anregung des damaligen Leiters der letztern, seines Freundes Schatzmann, entstand und, in der Zeit der Reconvalescenz von einer schweren Erkrankung geschrieben, zeigt, wie ihr Autor auch solche Stunden zum allgemeinen Wohle zu benutzen bestrebt war.

Zwischen diese beiden mehr elementaren und für den Unterricht an Anstalten berechneten Bücher schiebt sich das Erscheinen der umfassendsten literarischen Production A. Husemann's, das bekannte in Gemeinschaft mit Th. Husemann bearbeitete Werk "Die Pfanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmacologischer und toxicologischer Hinsicht" (Berlin, Springer 1871), dessen Stellung durch die Worte des bedeutenden Englischen Pharmacologen Anstie: "The book is not milk for babies, but meat for men" am besten charakterisirt wird. Der ursprünglich von seinem Mitarbeiter entworfene Plan des Buches bezweckte, die Errungenschaften der Phytochemie den Aerzten und Pharmacologen nutzbar zu machen und eine Basis zu schaffen, auf welcher Physiologen und Pharmacologen mit Leichtigkeit weiter zu bauen vermöchten. A. Husemann erweiterte das Werk zu einer completen Phytochemie, um auch den Anforderungen der Chemiker und Pharmaceuten Rechnung zu tragen, wodurch freilich der ursprünglich vorgesehene räumliche Umfang bedeutend erweitert werden musste und bei den Bedenken der Verlagshandlung wesentliche Kürzungen einzelner Theile des beiderseitigen Manuscripts nöthig wurden. Aber auch in dieser Form hat sich bei unparteilschen Fachgenossen das Werk einer ausgezeichneten Aufnahme zu erfreuen gehabt, nicht allein in Europa und Nordamerika, sondern selbst in Ostindien und Australien hat es anerkennende Urtheile in Bezug auf die Reichhaltigkeit des Inhaltes und die Art der Bearbeitung hervorgerufen. Eine gleich nach dem Erscheinen der ersten Lieferung projectirte Uebersetzung ins Französische, welche unter den Auspicien des bekannten Pharmacologen Hubler erscheinen sollte, ist in Folge der politischen Constellationen nicht zu Stande gekommen.

Von 1868 an betheiligte sich A. Husemann auch an dem Wiggers'schen Jahresberichte für Pharmacie durch Bearbeitung des toxicologisch-chemischen Referats, bis ihn 1874 Gesundheitsrücksichten an der Fortsetzung dieser Arbeit verhinderten.

ì.

g

0

į

Inmitten dieser reichen publicistischen Thätigkeit wurden indess auch die Arbeiten im Laboratorium nicht vergessen, und namentlich nach der Einrichtung eines neuen Laboratoriums in der unmittelbaren Nähe der Kantonsschule gab es dort Arbeit für ihn in Hülle und Fülle, deren Resultate er zum grössten Theile im N. Jahrbuche für Pharmacie und im Archiv der Pharmacie veröffentlichte. Zuerst wurde die chemische Untersuchung des Cytisins vollendet (1869); dann folgte eine Analyse in Graubünden niedergefallenen Passatstaubes, interessant dadurch, dass trotz des geringen Materials die chemische Analyse in Bezug auf die Herkunft desselben gleiches Resultat wie die mikroskopische Prüfung lieferte. Von verschiedenen gerichtlich-chemischen Analysen, welche er im Auftrage Graubündener Gerichte ausführte, wurde auch der Wissenschaft ihr Antheil. interessante Cantharidenvergiftung führte ihn zu einer Modification des Dragendorff'schen Verfahrens zur Abscheidung des Cantharidins; ein anderer Fall subsumirter Vergiftung machte ihn auf die Möglichkeit aufmerksam, wie das bei Verschluss der zu untersuchenden Objecte benutzte Siegellack die Quelle beigemengten Bleis werden kann; ein Fall von Vergiftung durch gefärbtes Backwerk lieferte den Beweis. wie unter Umständen bei Kindern ganz minimale Arsenmengen tödtlich werden können. Diese Beschäftigung als forensischer Chemiker führte ihn dann auch zuerst auf dasjenige Gebiet der Analyse über, durch welches er in den letzten Jahren seines Lebens sich um den Kanton Graubünden ein so hervorragendes Verdienst erworben hat und dessen er sich um so lieber annahm, als er in seinen Studien ein Förderungsmittel der Nationalwohlfahrt erkannte und als dieselben ihm thätig zu sein verstatteten, ohne sich irritirenden Dämpfen aussetzen zu müssen, auf das Gebiet der Heilquellenanalyse.

ralwasseranalysen stehen. Die erste, welche jahrelanges Experimentiren nothwendig machte, betrifft die Füllung natürlicher Eisensäuerlinge. Husemann hatte sich davon überzeugt, dass in allen im Handel befindlichen Wässern dieser Art kein Eisen in Lösung vorhanden sei und dass selbst unter sorgfältigsten Anwendung der modernen Füllungsmethoden die Präcipitation des Eisens in wenigen Tagen vor sich gehe. Nach langen Vorversuchen gelangte er zu der zuerst im Archiv für Pharmacie publicirten Methode, welche auf dem Zusatze einer äusserst geringen Menge Citronensäure beruht und, nachdem sie die Feuerprobe scrupulösester Untersuchungen in verschiedenen Stahlbädern bestanden, nach dem Vorgange der meisten Bündener Bäder und des Sächsichen Bades Elster, wohl zweifelsohne überall eingeführt werden muss, wo man den Patienten ein wirklich wirksames Stahlwasser überliefern will.

Eine zweite Arbeit, welche er auf Wunsch der Brunnendirectionen von Tarasp und St. Moritz ausführte, bezieht sich
auf die Verwendung der Stahlwässer resp. kohlensäurereicher
Mineralwässer überhaupt zu Bädern. Die Gründlichkeit, mit
der er alle derartigen Fragen behandelte, zeigt sich auch bei
dieser, die Vorzüge der Schwarz'schen Wanne in prägnantester Weise herausstellenden Untersuchung, welche erst im
August 1877 in der Oesterreichischen Badezeitung erschien,
gleichzeitig mit der Nachricht vom Tode des Verfassers.

Das Leben in Chur ist für A. Husemann keinesweges immer gleichmässig dahingeflossen. In den ersten Jahren schon zeigte sich, dass das Brustleiden durch den südlichen Aufenthalt nicht völlig geheilt war und schon 1866 musste er wegen einer Blutung einen mehrmonatlichen Urlaub antreten. Etwas stabiler schien die Gesundheit zu werden, seit er eine eigene Haushaltung unter Leitung seiner Schwester gegründet und eine sonnige Wohnung in unbedeutender Entfernung von dem neuen Laboratorium bezogen hatte. Aber die aufregende Zeit des Krieges von 1870, aufregend für ihn um so mehr, als seine Anhänglichkeit an das Deutsche Vaterland keinen sympathischen Wiederhall in den meisten seiner

Schweizer Bekannten fand, brachte ihm wieder eine heftige Lungenblutung, die heftigste, welche er durchgemacht hat, und die ihn um so schwerer traf, als er ihretwegen die unmittelbar nach seiner Erkrankung von Berlin aus an ihn ergangene Aufforderung, die Desinfection der Schlachtfelder in Elsass-Lothringen zu übernehmen, ablehnen musste und als sie ihn um die angenehme Gesellschaft eines jungen Schwedischen Gelehrten, des jetzigen Professor Dr. Jäderholm in Stockholm, brachte, welcher die von ihm im Churer Laboratorium begonnenen medicolegalen Studien desshalb jäh abzubrechen genöthigt war. Kleinere Blutungen sind auch später noch eingetreten, von denen er sich unter sorgsamer Pflege seiner Schwester rasch erholte. Dieser und dem Aufenthalte in höher gelegenen Bündener Orten, die theils wegen der Quellenarbeiten, theils der Gesundheit wegen aufgesucht wurden, ist es zu danken, dass der Kräfteverfall nicht frühzeitiger eintrat. Er blieb nicht aus, aber er kam langsam und machte sich ihm weniger fühlbar, als man hätte erwarten sollen. Denn das Lungenleiden schritt fort, nach jeder Blutung wurde die Athemnoth grösser, der Reiz zum Husten, namentlich Nachts, gesteigert; es musste wiederholt zu Morphin und Chloral die Zuflucht genommen werden. Die kleine "Bergpartie," welche er täglich von seiner Wohnung mehrmals zu machen genöthigt war, verursachte ihm derartige Athemnoth, dass er in den letzten Jahren seines Churer Aufenthaltes sich täglich in einem Rollwagen zum Laboratorium fahren liess. Noch quälender als Husten und Athemnoth war das intensive, oft Stunden lange anhaltende Herzklopfen, das bei der geringsten Anstrengung sich herausstellte. Es hat eine Zeit gegeben, wo er nach jedem Unterrichte der Palpitationen wegen mehrere Stunden auf dem Sopha liegend zubringen Im Winter 1875 kam es zu wassersüchtigen Beschwerden, jedoch nur vorübergehend, doch eine bedeutendere Schwäche hinterlassend. So kam für ihn der Gedanke, sein Amt, trotzdem dass der des Mannes Werth erkennende Erziehungrath durch Einschränkung der Stundenzahl und Urlaubsertheilungen ihm möglichste Erleichterung geschafft hatte,

gänzlich niederzulegen und nachdem er ein nach jener Krankheit gestelltes desfallsiges Gesuch um Enthebung von seiner Stelle auf den Wunsch der Behörde noch einmal zurückgezogen und auf's Neue den Unterricht begonnen hatte, erneuerte er sein Abschiedsgesuch im Frühjahr 1876 und verliess im Mai Chur, um sich zunächst zu seinem Schwager in Göttingen und von da nach Friedrichsroda in Thüringen, wo er den grössten Theil des Sommers 1876 verlebte, zu begeben. Plan, im Winter in irgend einer Universitätsstadt Deutschlands, wo ihm literarische Hülfsmittel zu Gebote ständen, zu leben, musste bald als unausführbar erkannt werden, da das norddeutsche Klima seine alten asthmatischen Beschwerden wieder hervorrief. So reiste er dann nach einem Besuche bei seinem Vater Ende September in Begleitung seiner Schwester nach Meran, um noch einmal den Einfluss eines milden Winterclimas auf sein Brustleiden zu erproben.

Der Aufenthalt in Meran wirkte nicht ungünstig, obschon seine Pflegerin dort nicht unbedenklich erkrankte. lich verschwanden die asthmatischen Beschwerden ganz. seine Gemüthsstimmung wurde, wie es für einen an stete Thätigkeit gewohnten Mann nicht anders zu erwarten stand, in Folge mangelnder genügender Beschäftigung trüber. Etwas besser wurde dieselbe durch unerwartete Anregungen. New-York aus kam die Aufforderung zur Veranstaltung einer Englischen Ausgabe der Pflanzenstoffe; wenige Tage später eine solche für die Bearbeitung einer neuen Deutschen Auflage desselben Buches. Die Bedenken, welche seine Gesundheitsverhältnisse boten, bei Seite setzend, nahm er den Auftrag an und arbeitete rasch den Plan zur völligen Umgestaltung des Buches in Gemeinschaft mit seinem bisherigen Mitarbeiter aus. Auch schrieb er einige kleine Aufsätze für die Oesterreichische Badezeitung, das Letzte, was er in wissenschaftlicher Hinsicht geschrieben hat und das erst nach seinem Tode zum Drucke gelangte.

Die zunehmende Hitze zwang ihn, Mitte Mai 1877 Meran zu verlassen. Er ging nach Oberhofen am Thuner See, aber der Aufenthalt sagte ihm nicht zu; die Engbrüstigkeit machte

sich wieder in erhöhtem Maasse geltend, die geringste Anstrengung verursachte ihm Herzklopfen, dazu kam grosse Heiserkeit, eine seltene Erscheinung bei ihm. Er entschloss sich bald, dem Rath seines erprobten Churer Arztes Dr. Lorenz zu folgen und das neu eingerichtete klimatische Curhaus "Waldhaus Flims" in Graubünden aufzusuchen. Aber auch dort wurde es nicht besser, die Schwäche nahm zu, und als wenige Tage nach seiner Ankunft sein Schwager, Professor Dr. Michael, und seine Schwester ihn dort aufsuchten, fanden sie ihn kränker als je, so leidend, dass sofort eine Uebersiedelung nach dem benachbarten Thusis in das Haus von M.'s Schwester beschlossen und ausgeführt wurde, um zu versuchen, ob nicht durch die gewohnte sorgsame Pflege das Leiden nochmals zu bannen sei. Aber das Geschick wollte es anders; die rasche Abnahme der Kräfte warf ihn auf das Krankenlager, daneben zeigten sich Oedeme und in wenig Tagen — am 17. Juli Abends 6 Uhr — war ein thätiges und fruchtbringendes Leben geendet.

Am 20. Juli fand die Beerdigung auf dem Friedhofe von Thusis statt. Am Grabe, zu dessen Ausschmückung die Bündner naturforschende Gesellschaft einen schönen Lorbeerkranz sandte, sang der Männergesangverein des Orts; beim Leichenbegängnisse, zu dem der Erziehungsrath einen Deputirten entsendet hatte, war die Betheiligung eine allgemeine aus allen Schichten des Volkes; denn der Name des Verstorbenen, den jetzt die Erde des Landes deckt, für das er so Vieles gewirkt, das er aber noch im Jahre zuvor niemals wiederzusehen hoffen konnte, war im Kanton Graubünden ein allgemein geachteter und populärer.

In den Kreisen, mit welchen ihn seine Stellung und der persönliche Verkehr zusammenführte, hatte er, wie früher in Deutschland, so auch in der Schweiz warme Freunde gefunden, welche ihn wegen seines rechtschaffenen, uneigennützigen und aufrichtigen Charakters liebten und verehrten. Sein Streben um des Kantons Wohlfahrt, seine Anhänglichkeit an die Kantonsschule, der er treu verblieb, so lange es ging, und die er nicht verliess, obschon mehrfach lucrativere Stellungen

z. B. noch bei Gelegenheit der letzten Schweizer Naturforscherversammlung in Chur von Elsass-Lothringen aus, ihm geboten waren, sein Wirken für die Kenntniss der Mineralquellen Graubündens, eines der grössten Schätze dieses Alpenlandes, in Nähe und Ferne, waren in weitere Kreise gedrungen und die Theilnahme, welche ihm bei Gelegenheit seiner wiederholten Erkrankungen in Chur von allen Seiten bezeigt war, beweist, dass selbst eingefleischte Particularisten es ihm verziehen hatten, nicht in der Schweiz geboren zu sein. Unter Handwerkern und Arbeitern war der Name besonders durch einen Federkrieg bekannt geworden, den der Verstorbene mit der Churer Polizei im letzten Jahre seiner Amtsthätigkeit im Interesse der Unbemittelten führte. Durch ausgedehnte Untersuchungen hatte er sich überzeugt, dass die in Chur verkaufte Milch vielfach der Verfälschung durch starken Wasserzusatz unterliege. Er machte davon der Polizeibehörde Anzeige, welche jedoch der Meinung war, dass in einer Republik die Aufgabe der Polizei eine andere sei als sich um Verfälschung von Lebensmitteln zu kümmern und dass ihm, wenn er sich übervortheilt glaubte, ein Klagrecht bei den Bündner Gerichten zustehe. So blieb ihm nichts übrig als diese Anschauungen der Polizei in dem geachtetsten Blatte der Ostschweiz, dem freien Rhätier, zur Sprache zu bringen, obschon er wusste, dass er damit erbitterte und persönliche Angriffe seitens der Angegriffenen provocirte. Die Sache selbst fand ihren Abschluss in der Ueberreichung einer Adresse von mehr als hundert der angesehensten Einwohner Churs, mit den Namen der Räthe der Kantonalregierung an der Spitze, welche ihm den Dank für den dem allgemeinen Wohle geleisteten Dienst aussprachen, und in der Beseitigung des eigenthümlichen Republicanismus einer Polizeibehörde!

In Bezug auf A. Husemann's Wirken an der Kantonsschule mögen hier die Worte, mit denen das Programm dieser Anstalt sein Scheiden von der Schule anzeigt, Platz finden: "Sodann hat der Abgang des Herrn Professor Dr. Husemann von der Anstalt eine Lücke hinterlassen, welche, so oft man seiner gedenkt, von ehemaligen Schülern, Collegen

und von der Schulbehörde schmerzlich empfunden werden wird. Seine schriftstellerischen Leistungen haben bei den Männern der Wissenschaft einen guten Klang, sein beneidenswerthes Lehrtalent, unterstützt von einer Fülle des Wissens und einem gewinnenden Umgang, waren geeignet, empfänglichen Jünglingen Eifer für seine beiden Disciplinen einzuflössen und erfreuliche Ergebnisse seines Unterrichts zu erzielen. Haben sanitarische Gründe den trefflichen Mann dem Lehramt entrissen, so möge ihm doch die Befriedigung zu Theil werden, in ruhigen Verhältnissen seiner Wissenschaft zu leben und dieselben mit neuen Erzeugnissen seines Geistes zu bereichern."

Der Wunsch ist nicht erfüllt worden, aber es bleibt auch ohnedies aus dem kurzen Leben des Verewigten genug reiche Frucht wissenschaftlicher Thätigkeit zurück, um seinem Namen ein dauerndes Andenken zu erhalten. Das Verdienst. welches er sich durch seine Arbeiten um die Heilkunde erwarb, ehrte die Svenska Läkare Sällskap, zu Stockholm, indem sie ihn 1870 zum Mitgliede ernannte. Ausserdem war er Mitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin seit deren Bestehen und der Schweizer und Graubündener naturforschenden Gesellschaft, welcher letzteren er seit Antritt seines Churer Lehramts angehörte. Bis zum Herbst 1870 nahm er regen Antheil an den Versammlungen und Verhandlungen der Graubündner naturforschenden Gesellschaft und hielt wiederholt Vorträge allgemeineren Inhalts in derselben, z. B. über Anilinfarben (Mai 1865), über Wein und Weinbereitung (Nov. 1866), über Pflanzenbasen (Apr. 1869), über die Kohlensäure und ihren Kreislauf in der Natur (Nov. 1869) u. a. m. Später erlaubte ihm seine Kränklichkeit eine directe Theilnahme nicht mehr, doch hat er den Berichten die meisten seiner auf den Kanton bezüglichen Mineralwasseranalysen mitgetheilt.

Lebhaften Antheil nahm er auch trotz seines bereits vorgeschrittenen Leidens an der am 12. und 13. Sept. 1874 in Chur abgehaltenen Versammlung der Schweizer Naturforscher; die Protokolle der physicalisch-chemischen und mathematischen Section geben über vier verschiedene Vorträge und Demonstrationen Nachricht.

Ueber das salpetrigsaure Ammoniak.

Von Berthelot.*)

Das salpetrigsaure Ammoniak ist im festen Zustande bis jetzt noch keinem näheren Studium unterworfen worden. Da ich Gelegenheit gehabt habe, dasselbe in bedeutender Menge darzustellen, weil ich es zu meinen thermochemischen Untersuchungen bedarf, so will ich die dabei gemachten Erfahrungen zur allgemeinen Kenntniss bringen.

Die Darstellung geschieht am besten durch doppelte Zersetzung gleicher Aequivalente salpetrigsauren Baryts und schwefelsauren Ammoniaks in concentrirten Lösungen. Man operirt in der Kälte und verdunstet das Filtrat im Vacuum neben gebranntem Kalk so rasch als möglich. Wie man auch verfahren mag, so dauert die Operation doch mehrere Wochen, und die Ausbeute übersteigt, wegen der freiwilligen Zersetzung des Salzes, nicht 30 bis 40 Proc. der theoretischen. Man muss zur völligen Trockne verdunsten und das Salz in einer Schaale im Vacuum neben gebranntem Kalk aufbewahren, aus Gründen, die weiter unten folgen.

Das trockne Salz ist weiss, krystallinisch, aber elastisch und zähe, lässt sich zwischen den Fingern rollen und haftet merkwürdig fest an den Wänden der Gefässe, ähnlich wie der künstliche Campher (Chlorwasserstoff-Tereben). Es reagirt vollkommen neutral, und seine Zusammensetzung entspricht genau der Formel H⁴N, NO². An der Luft zerfliesst es sehr rasch.

Bei gewöhnlicher Winter-Temperatur zersetzt sich das Salz nur langsam, im Sommer dagegen rascher. Bei 60 bis

^{*)} Aus dem Bulletin de la Soc. chim. de Paris, t. XXI, p. 55. W

70° bleibt es einige Augenblicke anscheinend unverändert, dann aber detonirt es heftig. Ebenso detonirt es durch einen Hammerschlag. Es will also sehr vorsichtig gehandhabt sein. Bei seiner Zersetzung wird beinahe ebenso viel Wärme frei wie bei der des Nitroglycerins. Allmählig auf einem Platinblech erwärmt, verschwindet es auf einmal; wirft man es aber in kleiner Menge auf das schon heisse Blech, so verbrennt es sofort mit lividem Schein.

Bei seiner langsamen Zersetzung liefert es als Producte Stickstoff und Wasser, und behält die neutrale Reaction. Es darf nicht in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, denn diese würden bald zerschmettert werden. Selbst das Aufbewahren in, wenn auch nur unvollständig mit einem Glasstöpsel verschlossenen Flaschen ist bedenklich, denn alsdann kann das durch die langsame Zersetzung erzeugte Wasser nicht sofort verdunsten, dieses wirkt lösend auf das übrige feste Salz und beschleunigt dadurch dessen Zersetzung. Daher ist es am zweckmässigsten, das Wasser in dem Grade, als es entsteht, im Vacuum gleich durch Kalk absorbiren zu lassen.

Die concentrirte wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich in der Kälte weit rascher als das trockne Salz, wovon ich mir den Grund nicht erklären kann. Schüttelt man eine solche Lösung, so schäumt sie wie Champagner. In der Wärme entbindet sie, unter Beibehaltung ihrer Neutralität, reines Stickstoffgas.

Nach zwei Monaten enthält die wässerige Lösung fast gar kein Salz mehr; nur ein paar Procent sind noch darin, diese verschwinden aber nicht, sei es nun dass bei einer gewissen Verdünnung die Zersetzung ganz still steht, oder dass sie immer langsamer verläuft.

Stellt man eine Glasschaale, worin sich einige Krystalle des Salzes befinden, an die Luft, so zergehen sie gleich zu einem Liquidum und entwickeln dann Blasen von Stickstoff. Nach einigen Wochen enthält die Schaale nichts weiter mehr, als nadelförmige Spuren salpetersauren Ammoniaks, welche entweder schon im Azotite präexistirt oder sich erst während

404 D. Scolosuboff, Ansamml. d. Arsens in d. verschied. Geweben etc.

der freiwilligen Zersetzung gebildet hatten. Jedenfalls bleibt nichts zurück, was ähnlich einem Azotit auf salpetersaures Silber präcipitirend wirkt.

Das feste salpetrigsaure Ammoniak lässt sich leicht durch gleichzeitiges Zusammentreffen von Stickstoffoxyd, Ammoniak und Sauerstoff erzeugen und wahrscheinlich selbst in Qantitäten bereiten. Man leitet diese drei Gase trocken in einem abgekühlten Cylinder, und zwar vermittelst sehr weiter Röhren, welche nicht bis auf den Boden reichen. Zur Vereinfachung der Vorrichtung kann man auch das Stickstoffoxyd und das Ammoniak vorher mischen. Die drei Gase wirken sofort auf einander ein; da sie aber das zur Bildung des Salzes erforderliche Wasser nicht enthalten, so tritt gleichzeitig auch Stickstoff auf:

$$2 \text{ NO} + \text{ O} + 2 \text{ NH}^3 = 4 \text{ N} + 3 \text{ H}^3 \text{ O}.$$

 $2 \text{ NO} + \text{ O} + 2 \text{ H}^3 \text{ N} + \text{H}^2 \text{ O} = 2 (\text{H}^4 \text{ N}, \text{NO}^3).$

Beide Reactionen erfolgen in der That gleichzeitig, aber das Volum des erzeugten Stickstoffs ist viel grösser, als es sein müsste, wenn alles entstandene Wasser zur Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak verwendet wäre. Ich erhielt nemlich über das Doppelte der theoretischen Menge, was sich übrigens leicht aus der gleichzeitigen Zersetzung einer Portion Azotit erklärt. Azotat entsteht, wie ich mich überzeugt habe, dabei nicht. Jedenfalls verdichtet sich im oberen Theile des Cylinders eine bedeutende Menge salpetrigsaures Ammoniak, und zwar krystallinisch, anscheinend würfelig und von deutlicherer Form, als es durch freiwilliges Verdunsten erhalten wird. Dieser Versuch empfiehlt sich besonders als Collegien-Experiment.

Ueber die Ansammlung des Arsens in den verschiedenen Geweben der vergifteten Thiere.

Von D. Scolosuboff,*) Arzt in Moskau.

Die Lähmung und Atrophie der Muskeln, welche man an den Extremitäten der Thiere oder der Kranken, die mit

^{*)} Bullet. de la Soc. chim. de Paris, XXII. p. 124.

arsenikhaltigen Präparaten behandelt worden sind, bemerkt, brachten mich auf die Vermuthung, dass das Arsen sich vielleicht in den Muskeln ansammeln würde. Um hierüber Gewissheit zu bekommen, stellte ich zahlreiche physiologische und chemische Versuche an, aus welchen sich indessen ergab, dass dieses Metall weniger in den Muskeln, sondern ganz besonders in dem Nerven-Gewebe verbleibt, und nur wenig davon in die Leber und Muskeln gelangt.

Ich experimentirte mit Hunden, Kaninchen, Meerschweinchen und Fröschen. Die beiden ersten Thierarten namentlich können ohne Nachtheil bedeutende Mengen Arsen aufnehmen, nemlich für das gleiche Thiergewicht 18 mal mehr, als hinreicht, einen Menschen zu tödten. Der Hund wird durchgängig schwerer, und weder Leber noch Muskeln zeigen Fettdegeneration, obgleich im Gehirn und Rückenmark viel Arsen verbleibt. Die Thiere bekamen ihre gewöhnliche Nahrung mit Zusatz eines bekannten Volums titrirter arsenigsaurer Natronlösung.

Zur Extraction des Arsens operirte ich auf den Rath Gautier's wie folgt. Ich digerirte die organische Substanz mit Salpetersäure, welcher ein wenig Schwefelsäure beigemischt war, verdunstete fast zur Trockne, setzte noch etwas Schwefelsäure hinzu, fuhr mit dem Erhitzen so lange fort, bis Dämpfe von Schwefelsäure aufzusteigen anfingen, liess tropfenweise Salpetersäure auf die Masse fallen, erhitzte wieder und zwar bis zur beginnenden Verkohlung und behandelte hierauf mit heissem Wasser. In die abfiltrirte Flüssigkeit leitete man anhaltend Schwefelwasserstoff, erwärmte, liess absetzen, führte das Schwefelarsen in Arsensäure über und behandelte diese im Marsh'schen Apparate.

Die nachstehende Tabelle giebt die Quantitäten metallischen Arsens, welche aus 100 Theilen frischer Organe mehrerer, längere Zeit mit arsenigsaurem Natron behandelter Thiere erhalten worden sind,

| | Bulldogge, welche 34 Tage hindurch arse- nige Säure in steigenden Ga- ben von 0,005 bis 0,150 g. täglich bekom- men und gut vertragen hatte. | Schwere, wel- ches 15 Tage hindurch arse- nige Säure in steigenden Ga- ben von 0,005 bis 0,05 g. täg- | steigenden Ga- ben von 0,005 bis 0,06 g. täg- lich bekommen hatte und durch einen arteriel- |
|---|--|---|--|
| 100 g. frische Muskeln . 100 - Leber 100 - Gehirn 100 - Rückenmark | 0,00025 g. 0,00271 0,00885 - 0,00933 - | Sehr schwa- chen Ring. Schwach.Ring. 0,00594 g. Starker Ring. | 0,00210 g. unbestimmbar. 0,00422 g. Starker Ring. |

Aus diesem Zahlen ersieht man, dass es besonders die Nervensubstanz ist, worin das Gift sich ansammelt. Setzt man bei der Bulldogge die Menge des in 100 Theilen frischer Muskeln gefundenen = 1, so beträgt dieselbe in der Leber = 10,8, im Gehirne = 36,5 und im Rückenmarke = 37,3.

Die Resultate sind vielleicht noch frappanter bei acuten Vergiftungen. Man erhielt sie durch Einspritzen bestimmter Mengen arsenigsauren Natrons unter die Haut des Thiers. Eine Bulldogge von 11 Kilog. Schwere starb, nachdem sie 0,15 g. arsenige Säure bekommen hatte, nach 17 Stunden. Das Gehirn lieferte einen sehr starken Ring, das Rückenmark einen schwächern, Leber und Muskeln einen kaum wahrnehmbaren. Ein anderer Hund (griffon), ebenso schwer, starb nach Empfang von 0,10 g. arseniger Säure nach 17½ Stunden. Der von 100 g. Gehirn erhaltene Ring wog 0,00117 g. 200 g. Leber gaben einen kaum sichtbaren, und die Muskeln so gut wie gar keinen Ring.

Man hat also bei Vergiftungen mit Arsen das Gift vorzugsweise im Gehirne und Rückenmarke zu suchen, denn

^{*)} Chien griffon.

die Leber könnte sogar möglicherweise gar nichts davon enthalten, zumal bei sehr rasch verlaufenen Fällen.

Dass das Arsen vornehmlich im Nervengewebe verbleibt, liesse sich vielleicht in der Weise erklären, dass es für den Phosphor die Rolle eines Substituts spielt. W.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

Werthbestimmung des Wismuths und des käuflichen Magisterium Bismuthi.

Von Stud. pharm. Julius Löwy.

Zur quantitativen Bestimmung des Wismuthes hatten Buisson & Ferray im Monit. scient. T. 3. p. 900 Titriren mittelst Jodsäure empfohlen. Die salpetersaure Lösung des Wismuthpräparates wird mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat bis zu bleibender Trübung, dann mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und gekocht, damit sich etwa vorhandenes basisches Chlorid und Eisenoxyd abscheiden.

Nachdem diese eventuell abfiltrirt worden, wird mit Jodsäurelösung im Ueberschuss versetzt (auf 0,5 g. Mag. Bism. 25 C.C. einer Lösung von 30 g. krystallisirter Säure auf ein Liter Wasser), mit Wasser auf 250 C.C. verdünnt und filtrirt.

In der so vom Wismuthjodat befreiten Flüssigkeit wird der Ueberschuss der Jodsäure nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium durch Titriren mit Natriumhyposulfit ermittelt, wobei $^1/_6$ des gefundenen Jods als Jodsäure zu berechnen ist. Die Berechnung des Wismuthes geschieht auf Grundlage der Annahme, dass in die Verbindung "auf 3 Aeq. Jod, = 2 Aeq. Wismuth*) übergegangen

^{*)} Die in der mir zugänglichen Quelle — Journ. de Pharm. et de Chim. T. 20, p. 211 gegebene Formel für den Niederschlag Bi²O⁵, 3JO⁵ (O = 8) ist jedenfalls unrichtig.

sind und dass die Verbindung wasserfrei ist. Dann müsste dieselbe enthalten Bi⁴J⁶O¹⁸. —

Um diese Vorschrift durch mehrere practische Versuche zu controliren, musste ich mich zunächst von der Zusammensetzung und Beschaffenheit der anzuwendenden Materialien überzeugen. Desgleichen musste ich mir auch über die Wirkung der aus KJ und H²SO⁴ dargestellten Jodwasserstoffsäure auf Jodsäure, namentlich aber darüber Klarheit verschaffen, ob nicht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodsäure allzuschnell durch Secundärzersetzung der letzteren, Jod frei werde und so für die Titrirung ein Fehler entstehe. Zu diesem Zwecke verfuhr ich folgendermaassen: Das bas. Wismuthnitrat, welches ich zur Analyse benutzen wollte, enthielt, durch den Glühverlust von 0,5 g. bas. Wismuthnitrat = 0,101 ermittelt, 0,399 g. Wismuthoxyd; durch Zersetzung von 0,5 g. mit titrirter Natronlauge und Rücktitriren gefunden 0,0756 g. Salpetersäure in Procenten ausgedrückt:

Die empirische Formel wäre somit = Bi4 N 8 O 18 H 9.

Die zu meiner Verfügung stehende Jodsäure wurde weiter folgendermaassen untersucht:

- 1) Ein Versuch, den wahren Gehalt an Jodsäure in meinem Präparate mit Natronlauge titrimetrisch zu bestimmen, lieferte folgendes Resultat: 0,491 Jodsäure verbrauchten 2,3 C.C. Normal-Natronlaugelösung 1 C.C. entspricht 0,176 Jodsäurehydrat; 2,3 C.C. = 0,4048, es fehlen 0,0862 auf 0,491, auf 100 Th. = 17,556 und die Säure entspricht $82,44^{\circ}/_{0}$ JHO³.
- 0,491:0,0862=176:x, und $^{x}/_{18}=1,6$ Aeq. Krystall-wasser auf 1 Aequiv. JHO³ oder $2(\mathrm{JHO^3})+3\mathrm{H^2}\mathrm{O}$, welches Resultat auch mit dem zweiten Versuche übereinstimmt. —
- 2) 0,053 krystallisirte Jodsäure wurde mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt, das ausgeschiedene Jod mit Natrium-hyposulfit titrirt. Von der ½ Normallösung verbrauchte ich 15,1 C. C. 1 C. C. entspricht 0,0127 Jod, 15,1 C. C.

= 0,19177 Jod; davon $\frac{1}{6}$ als Jod aus der Jodsäure stammend anzunehmen ist, d. h. 0,0319 Jod.

127:0.0319 = 176:x; x = 0.0442. Genommen habe ich 0.053, so fehlen 0.0088 g. Jodsäurehydrat auf 0.053 g.

Betrachte ich dieses Fehlende als das Gewicht des Krystallwassers, so bekomme ich, wenn auf 0,053=0,0088 fehlen, so auf 176=28,55— durch das Aequivalentgewicht des Wassers dividirt (18)=1,58 Aeq. Krystallwasser und =83,4 $^{0}/_{0}$ HJO³.

- 3) Ein zweiter Versuch mit 0,169 Jodsäure, welche ich gleichfalls mit Jodkalium und Schwefelsäure behandelt, ergab ein wesentlich anderes Resultat und beweist, dass während des Experimentes durch Zersetzung von Jodwasserstoff Jod frei werden und die Bestimmung fehlerhaft machen kann. Ich verbrauchte 52 C. C. ¹/₁₀ Normallösung von Na²S²O³ + 5 aq. 52 C. C. entsprechen 0,6604 Jod; ¹/₆ davon = 0,11006 Jod.
- 127:0,11=176:x; x=0,152. Genommen 0,169, so fehlen 0,017 auf 0,169 g., auf 176 folglich = 17,704. Dies entspräche nicht einmal 1 Aeq. Krystallwasser und einem Gehalt an 89,4% JHO3. Dieser grosse Unterschied in den beiden letzten Fällen rührt daher, dass ich hier etwas mehr Schwefelsäure angewandt und weniger schnell titrirt hatte.
- 4) Ein Versuch mit 0,132 Jodsäure, aber anstatt mit Schwefelsäure, mit PH 3 O 4 ausgeführt, ergab einen Verbrauch von 42,6 C. C. der Natriumhyposulfitlösung, entsprechend 0,54102 Jod, $^{1}/_{6} = 0,09017$ Jod.
- 127:0,09 = 176:x; x = 0,1247. Es fehlen 0,0073; dieses auf Wasser berechnet, ergiebt 0,132:0,0073 = 176:x; $\frac{x}{18} = 0,54$, also nur $\frac{1}{2}$ Aeq. Krystallwasser und der Gehalt an JHO³ wäre $94,47\,^{0}$.
- 5) Ein Versuch mit 0,104 Jodsäure, Essigsäure und Jodkalium verbrauchte 28 C.C.; sie entsprechen 0,3556 Jod, $^{1}/_{6} = 0,0592$ Jod.
- 127:0,0592 = 176:x; x = 0,082 Jodsäurehydrat; es fehlen 0,022 auf 0,104. 0,104:0,022 = 176:x; $\frac{x}{18}$ = 2,048 Aeq. Wasser; die Säure enthielt 78,85% JHO3.

6) Ferner wurde 0,1351 Jodsäure mit Weinsäure und Jodkalium versetzt und mit Natriumhyposulfit titrirt; ich verbrauchte 40 C.C., diese entsprechen 0,508 Jod, ½ = 0,0846 Jod.

127: 0,0846 = 176: x; x = 0,1172, es fehlen 0,0179. Wenn bei 0,1172 Jodsäure 0,0179 fehlen, so auf 176 = 26,88 als Wasser berechnet = 1,49 und enthält 86,1% JHO³.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, dass die gebildete Jodwasserstoffsäure sich bald mehr, bald minder rasch zersetzt und mithin das Jod einmal zu hoch, ein andermal zu niedrig finden lässt. Es war aber nothwendig, um die vorgeschriebene Methode anzuwenden, diesen Fehler auf das möglichste Minimum zu beschränken; desshalb habe ich eine schon fertige "völlig farblose" wässrige Lösung von Jodwasserstoffsäure hinzugefügt.

7) Ich nahm 0,0812 Jodsäure und verbrauchte 24 C.C. Natriumhyposulfitlösung entsprechend 0,3048 Jod, $\frac{1}{6} = 0,0508$ Jod.

127: 0.0508 = 176: x; x = 0.0704; es fehlen 0.0108 bei 0.0812, bei 176 = 23.4, durch 18 dividirt = 1.3 Wasser und enthält 86.7% JHO3.

Nachdem ich mich nun von der Zusammensetzung des bas. Wismuthnitrates, so wie auch von derjenigen der Jodsäure ([JHO³]² + 3 aq.) überzeugt hatte; ferner gefunden, dass die Zersetzung der Jodsäure mit Jodkalium und Schwefelsäure, Essigsäure, Phosphorsäure unzuverlässig ist, während Jodkalium und Weinsäure und fertige Jodwasserstoffsäure gut wirken, stellte ich folgende Versuche an:

I. 0,5 Bism. nitric. bas., welches 0,399 Bi²O³ enthält, wurden in 25 Tropfen Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. gelöst, mit ca. 120 C.C. Wasser verdünnt, mit Natrum carbon bis zum Opalisiren versetzt, wonach die Flüssigkeit noc sauer reagirte. Ich setzte dann ca. 8 C.C. Essigsäure vo 1,04 spec. Gew. zu und kochte, liess erkalten und sammelt den minimen Niederschlag, der 0,007 wog, auf einem Filter Das Filtrat versetzte ich mit einer Lösung von 0,75 g. Jod

säure in 25 C.C. Wasser gelöst, entsprechend 0,648 g. Jodsäurehydrat; verdünnte das Ganze mit Wasser bis auf 250 C.C. — Den Niederschlag von Wismuthjodat sammelte und trocknete ich bei 100°. — 25 C.C. des Filtrates wurden mit Jodkalium und Weinsäure gemengt, um die unverbraucht gebliebene Menge Jodsäure zu zersetzen, und mit Natriumhyposulfit titrirt. Erst verbrauchte ich 1,2 C.C., da ging die durch Amylum blau gefärbte Flüssigkeit in gelb über und erst nach Verbrauch von 4,1 C.C. wurde sie farblos. letzte Umstand rührt wahrscheinlich daher, dass ein Theil des Wismuthjodates in Lösung ging und zu Bi J³ reducirt wurde, welche die Flüssigkeit gelb färbte. Der Sauerstoff dieser letzten Jodsäure muss aber überschüssigen Jodwasserstoff zersetzen, sodass ein Ueberschuss von Jod gefunden wird, welcher noch grösser wird, wenn man bis zur Entfärbung zusetzt, denn dann wird auch noch ein Theil des Jods des Wismuthjodides mitgefunden. -

25 C. C. also erforderten 1,2 C. C., 250 C. C. = 12 C. C. Natriumhyposulfitlösung ($^1/_{10}$ norm.) entsprechend 0,1524 Jod, $^1/_6$ = 0,0254 Jod und 0,0352 JHO³, welche unverbraucht blieben; verbraucht 0,613 Jodsäurehydrat. Da nun nach Buisson und Ferray 528 Jodsäure = 463 Wismuthoxyd sein müssen, so hätte die Titrirung hier 0,537 anstatt 0,399 g. Bi²O³ ergeben. Wenn 1056 Jodsäure ferner 1880 Wismuthjodat geben, so musste ich 1,08 Bi⁴J⁶O¹³ erhalten, gefunden aber wurde durch Wägung 0,922 g. Wismuthjodat. Setze ich dagegen den Ueberschuss an Jodsäure = $4^1/_6$ C. C. Natriumhyposulfitlösung, so hätte ich 0,5277 g. Jodsäure zur Fällung verbraucht, welche = 0,462 g. Bi²O³ und 0,940 g Jodat wären.

II. Versuch. 0,5 Bis. nitr. bas., welche 0,399 Bi²O³ enthalten, wurden in HNO³ gelöst, mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt, dann wurde Essigsäure bis zur Lösung zugefügt, gekocht und stehen lassen. Kein Niederschlag. Filtrat mit 0,648 Jodsäurehydrat versetzt und bis 275 C.C. verdünnt; filtrirt, 25 C.C. davon

mit farbloser JH versetzt, titrirt mit Natriumhyposulfitlösung und verbraucht 4,8 C.C. Die Flüssigkeit war gelb, bei 5,7 C.C. wurde sie farblos. Wenn ich nur 4,8 C.C. rechne, so entspricht das 0,15488 Jodsäurehydrat unverbraucht und 0,493 g. verbraucht; somit müsste ich 0,43 g. Bi² O³ gehabt haben und 0,89 Jodat erhalten, — gefunden aber habe ich 0,74 g. — Wenn ich 5,7 C.C. rechne, so müsste ich 0,464 JHO³ und 0,407 Bi² O³ gehabt haben und 0,826 Wismuthjodat erhalten haben.

III. Versuch. 0,495 Bism. nitr. bas. und 0,005 Bi Cl3 wurden in HNO3 gelöst, mit Natriumcarbonat bis zur bleibenden Trübung versetzt, dann in Essigsäure aufgenommen, die Flüssigkeit wurde klar. Als ich kochte, entstand ein Niederschlag, den ich sammelte, welcher aber durch einen unvorhergesehenen Umstand verloren ging. Das Filtrat wurde mit 0,648 JOSH (oder 0,75 kryst. Säure) versetzt, auf 250 C.C. 25 C.C. des Filtrates verbrauchten verdünnt und filtrirt. 3 C.C. Natriumhyposulfitlösung, das Ganze mithin 30 C.C., entsprechend 0.381 Jod, $\frac{1}{6} = 0.0635 \text{ Jod} = 0.088 \text{ Jodsäure-}$ hydrat unverbraucht. Wird dies von 0,648 abgezogen, so sind verbraucht 0,56 g. Jodsäurehydrat und diese würden entsprechen 0,49 Bi² O³ und 1,0 g. Jodat; gefunden aber sind 0,7958 g. des bei 100° C. getrockneten Jodates, welche nach dem Erhitzen auf 140° C. = 0,764 g. wogen. Im Filtrate ist Wismuthjodat gelöst. Mit H2 S gefällt, ergiebt sich ein Quantum von Bi² S³, welches 0,0514 Wismuthjodat entspricht; so wären denn im Ganzen 0,8472 g. Jodat gewesen.

IV. Versuch. Bei diesem Versuch, welchen ich mit denselben Quantitäten ausführte, bemühte ich mich den Niederschlag von Wismuthjodat so schnell als möglich abzufiltriren. Ich fand 0,948 Wismuthjodat, mithin eine Differenz von 0,025 g., wenn ich nemlich 0,5453 Jodsäure verbraucht habe. Trotz des schnellen Filtrirens hatte sich auch hier etwas Jodat gelöst, wenn auch weniger wie beim vorigen Versuche. —

V. Einen weiteren Versuch stellte ich mit 0,5 g. Bism. nitr. bas. und 0,05 Wismuthchlorid an. Ich löste in HNO³, setzte Natriumcarbonat zu bis zur Opalescenz, übersättigte mit Essigsäure und kochte. Eine deutlichere Trübung entstand, die sich nach dem Erkalten schnell absetzte. Ich sammelte den Niederschlag, trocknete ihn bei 100° und fand, dass er 0,039 g. betrug.

Das Wismuthchlorid scheint demnach zu Wismuthoxychlorid geworden zu sein, dessen Gewicht nach der Rechnung 0,041 hätte betragen müssen. Die weitere Analyse ergab 0,943 Wismuthjodat, also ebensoviel wie im IV. Versuche. Die Menge unverbrauchte Jodsäure war ebenso gross wie im Versuch IV; auch hier verbrauchte ich 35 C.C. Natriumhyposulfitlösung zum Titriren. —

Um mich weiter davon zu überzeugen, dass das Wismuthchlorid als BiOCl gefällt worden, kochte ich den Filterrückstand mit KHO, filtrirte und fällte mit Argentum nitric., bis Kali chromic. eine röthliche Färbung anzeigte. Trocknete den Niederschlag und wog = 0,019 g. AgCl. 0,039 BiOCl hätten eigentlich 0,024 AgCl liefern müssen.

Ueberblicken wir die bisher erlangten Resultate, so können dieselben nicht dazu dienen, die vorliegende Methode der Wismuthbestimmung als empfehlenswerth zu charakterisiren, denn

- 1) entsprach der Verbrauch von Jodsäure nicht der Menge, welche auf Grundlage der in der Einleitung erwähnten Formel des Wismuthjodates aus der angewandten Menge Mag. Bismuthi berechnet werden konnte, und
- 2) entsprach das Gewicht des erhaltenen Jodates nicht der Voraussetzung. Letzteres ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

| J | Es sind verbraucht Jodsäurehydat auf | | | Wismuthoxyd | | | zu Wismuthjodat | | |
|-------------------|---|------------------------|-------------------------|--|-----------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Versuch. | Ge- nom- men. | Ver- braucht | Diffe- renz. | Der Formel nach berech- net. | In Ar- beitge- wesen. | Diffe- renz. | Be- rechne- tes. | Gefun- denes. | Diffe- renz. |
| I. II. III. | 0,648 0,648 0,648 | 0,613 0,493 0,56 | 0,035 0,155 0,088 | 0,537 0,43 0,49 | 0,399 0,399 0,399 | 0,138 0,031 0,091 | 1,08 0,89 1,0 | 0,922 0,74 (0,7958 0,8472 | 0,158 0,15 0,2042 0,1528 |
| IV. V. | 0,648 0,648 | | 0,1027 0,1027 | | 0,399 0,399 | 0,078 0,078 | 0,973 0,973 | 0,948 | 0,025 |

Es ergab sich

- 3) dass die Fällung des Wismuthes als Jodat keine vollständige war, dass in einem Falle mehr, im andern weniger desselben in Lösung blieb und dass
- 4) das in der Lösung bleibende Jodat die Bestimmung der unverbrauchten Jodsäure erschwerte resp. ungenau machte. Es wäre aber immerhin noch möglich, dass man durch Benutzung einiger Handgriffe und durch Annahme einer andern Formel des Wismuthjodates die Methode dahin verbessern könnte, dass sie wenigstens annähernd richtige Resultate liefert.

In Bezug auf ersteres darf ich wohl darauf aufmerksam machen, dass von allen 5 Versuchen der zweite am wenigsten befriedigende Resultate geliefert hatte. Ich hatte hier soviel Sodalösung zu der Lösung des Nitrates gesetzt, dass neutrale Reaction entstand, hatte dem entsprechend auch mehr Essigsäure gebraucht, um wieder klare Flüssigkeit zu erhalten-Bei den übrigen Versuchen war der Sodazusatz auf die Menge beschränkt geblieben, welche zur Herbeiführung einer Trübung oder Opalescenz erforderlich ist. Eine solche tritt aber bereits ein, wenn noch saure Reaction in der Flüssigkeit herrscht. Es scheint nun, als wenn es besser sei, diese saure Reaction zu lassen, weil dann weniger Essigsäure später verwendet zu werden braucht. —

Es muss ferner wohl auf Versuch IV. und V. aufmerksam gemacht werden, deren gutes Resultat ich besonders dem Umstande zuschreibe, dass ich hier möglichst schnell arbeitete.

Wesentlicher aber noch als diese practischen Handgriffe ist jedenfalls, dass die Berechnung mit Hilfe einer andern Formel für Wismuthjodat vorgenommen werde. Nehme ich das Mittel aus allen 5 Versuchen, so haben 0,399 g. Wismuthoxyd durchschnittlich 0,5513 g. Jodsäurehydrat verlangt, d. h. es sind auf 1 Aeq. Wismuthoxyd = 464, — 4 Aeq. Jodsäure = 704 beim Titriren verbraucht. Unter der Voraussetzung, dass dies das richtige Verhältniss wäre, liesse sich nach dem Verbrauche an Jodsäure

Versuch I. berechnen 0,403 g. Wismuthoxyd anstatt 0,399 g.

| - | II. | | 0,319 - | - | - | - | - |
|---|------|---|---------|---|---|---|---|
| - | III. | - | 0,369 - | - | - | - | - |
| - | IV. | - | 0,359 - | - | - | - | - |
| - | v. | - | 0.359 - | - | - | - | _ |

Es liesse sich ferner aus der bei Versuch IV. und V. verbrauchten Menge Jodsäure, vorausgesetzt, dass wirklich der Niederschlag wasserfrei wäre, 0,877 g. Wismuthjodat (Bi² J⁴ O¹⁸) berechnen. Da nun aber der Niederschlag grösser war, so ist es wahrscheinlich, dass die Urheber der Methode sich auch insofern getäuscht haben, als der bei 100° getrocknete Niederschlag noch Wasser enthält. Dem entspricht das Resultat meines Versuches III., bei dem der Niederschlag zwischen 100° und 140° C. noch 4°/0 Trockenverlust erfuhr.

Ein Versuch, welcher unternommen wurde, um die Zusammensetzung des aus essigsaurer Lösung gefällten Wismuthjodates zu ermitteln, ergab noch einen Ueberschuss von Jodsäure über obige Formel. Aus 1 g. des Jodates wurden nach längerer Einwirkung von Natronlauge 0,325 g. Bi² O³ erhalten. Die Natronlösung wurde auf 50 C. C. verdünnt, 5 C. C. davon mit starker Salzsäure erhitzt und das freiwerdende Chlor in Jodkaliumsolution geleitet. Auch das Volum dieser letzteren Lösung betrug 50 C. C. Bei mehreren Titri-

rungen von je 5 C.C. der letzteren mit unterschwefligsaurem Natron wurden je 1,3 C.C. verbraucht, was auf die Gesammtmenge des Jodates 130 C.C. ausmachen würde und 0,543 J² O⁵ entspricht. Es blieben demnach 0,132 g. des Jodates über, welche als H² O in Rechnung zu bringen sind. Hiernach berechnen sich 1 Aeq. Bi² O³ etwas über 2 Aeq. J² O⁵ und 5 Aeq. H² O.

Wenn man das Jodat nicht aus essigsaurer, sondern aus mineralsaurer Lösung fallt, so erhält man Niederschläge, in welchen mehr Jodsäure vorhanden ist. Aus einer Lösung dagegen, welche zunächst mit Soda fast neutralisirt und dann wieder mit der nöthigen Menge Essigsäure versetzt war, fiel ein basisches Jodat mit 44,4% Bi² O³.

Die Bestimmung des Wismuthchlorides im Magisterium Bismuthi nach der Anleitung von Buisson & Ferray scheint ziemlich befriedigende Resultate zu geben. Dagegen leidet aber nach meiner Erfahrung die Titrirung mit Jodsäure an mancherlei Mängeln, so dass sie, wenigstens für pharmaceutische Zwecke, wohl kaum verwendbar ist.

Ueber Calcaria phosphorica.

Pharmaceutisch-chemische Studie.

Von W. Stoeder in Amsterdam.*)

Schon lange hatte ich die Absicht, meine bei der Bereitung des phosphorsauren Kalks gesammelten Erfahrungen mit den Angaben der Theorie zu confrontiren, um auf diesem Wege wo möglich die Verwirrung zu beseitigen, welche hinsichtlich der Bereitung und Zusammensetzung dieses Salzes besteht. Alle mir zu Gebote stehenden Lehr- und Hand-

^{*)} Vortrag im Departement Amsterdam der Niederländ, Gesellsch. zur Beförderung der Pharmacie (Sitzung vom 20. Dec. 1876). Aus den Berichten van de Nederlandsche Maatschappij ter befordering der Pharmacie, Jan. 1877, mitgetheilt von Th. Husemann.

bücher, sowohl chemische als pharmaceutisch-chemische, welche gern Thatsachen und Theorie zusammensprechen lassen, geben keine genügende Auskunft und dienen eher dazu, die Confusion zu fördern als ihr ein Ende zu machen.

Dass meine Absicht zur That wurde, verschuldet vor Allem ein Rapport des geneeskond. Rad voor Gelderland en Utrecht, in welchem Zusätze und Verbesserungen zu der gegenwärtig in Kraft stehenden Pharmacopoea Neerlandica proponirt werden und der Wunsch ausgesprochen ist, dass die von den letzteren gegebene Vorschrift zur Bereitung von Calcaria phosphorica oder Phosphas calcicus, wie es die Pharmapöe nennt, eine Modification erfahre. Das Präparat der Pharmacopoea Neerlandica wird, wie dasjenige der britischen und französischen Pharmacopöe, aus weiss gebrannten Knochen bereitet, während in Deutschland, Oesterreich und in der Schweiz die Darstellung aus Natrum phosphoricum, Dinatriumhydrophosphat Na² H, PO⁴ + 12 H² O*) und Chlorcalcium, Ca Cl² vorgeschrieben ist. Beide Vorschriften führen zu genau demselben Salze, nemlich zu Calciumhydrophosphat, Ca HPO4 + 2 H2O, **) welches unter dem Einfluss starker Basen in normales Tricalciumphosphat, Ca³ (PO⁴)², verwandelt wird.

In Hagers Handbuch der pharmaceutischen Praxis findet sich die irrthümliche Angabe, dass die Darstellung aus Ossa usta direct zu dem letzten Salze führe, obschon dieser Autor früher an einem andern Orte deutlich auseinandergesetzt hat, dass nur beim Hinzusetzen des Aetzammons im Ueberschuss zur Präcipitation des Salzes letzteres der Fall ist, eine Angabe, welche in der That theoretisch und practisch richtig ist, wenn der Ueberschuss in beträchtlicher Menge zur Anwendung kommt. Nun schreibt der Code Français bezüglich des zur Fällung nothwendigen Ammoniaks "un leger excès"

^{*)} Von vielen Chemikern wird dieses Salz noch immer mit 24 Mol. H²O geschrieben, obschom die Untersuchungen von Clark, Graham und Fresenius dargethan haben, dass es nur 12 Mol. Krystallwasser enthält.

^{**)} Wurtz, Dictionn. de Chimie. T. I.

^{***)} Hager, Commentar zur Pharmacopoea Germanica. Bd. 1. p. 394. Arch. d. Pharm. XI. Bds. 5. Heft. 27

vor und die British Pharmacopoeia sagt: "Until the mixture acquires an alcaline reaction", während es in der niederländischen Pharmacopöe heisst: "ita ut reactio acida liquoris evanescat." In der Neerlandica finden sich zugleich Verhältnisszahlen angegeben und zwar 6:9:11, die erste für Ossa usta, die zweite für Salzsäure und die dritte für Ammoniak. Diese letzte Ziffer soll nun nach dem oben erwähnten Rapport viel höher sein, als es zur Erlangung des angegebenen Resultats nothwendig ist, worauf dann die Ansicht gestützt wird, dass die Pharmacopöe das Tricalciumphosphat verlange. Vergleicht man die Vorschrift mit derjenigen von Calcis phosphas, so finden wir hier die Verhältnisszahlen 4, 6 und 12, obschon die Stärke von Solution of Ammonia und Hydrochloric acid. dieselbe wie in der holländischen Pharmacopöe Bei der Zahlenangabe von Ammoniak findet sich aber der Zusatz: "or a sufficiency," was möglicherweise auch zweckmässig in der Pharmacopoea Neerlandica geschehen wäre, um jeden Zweifel darüber zu entfernen, dass die eben angegebene Bemerkung im Text: "bis zum Verschwinden der sauren Reaction" mehr Bedeutung habe als die betreffende Ziffer.

Es ist mir unbekannt, ob die Angaben des fraglichen Rapports auf eigenen Untersuchungen beruhen oder sich auf die Autorität Anderer verlassen. Sie harmoniren mit der oben hervorgehobenen Behauptung von Hager, welcher jedoch keineswegs dafür ausschliesslich verantwortlich ist, da er nur dasjenige reproducirt, was die Pharmacopöen Grossbritanniens und Frankreichs über ihr Präparat vorbringen. Die Brit. Pharm, setzt die chemische Formel des normalen Salzes über ihre Vorschrift, welche absolut zu nichts Anderm als zu dem sauren Salze, dem Calciumhydrophosphat, führen kann. Dorvault, in seiner bekannten Officine, macht es ebenso schlimm. Bei dem Präparate des Code sagt er auf p. 679: "On pourrait obtenir le phosphate de chaux en précipitant un soluté de chlorure de calcium par du phosphate de soude et lavant à l'eau chaude le precipité blanc insoluble formé, mais on obtiendrait du phosphate neutre (Calciumhydrophosphat der

modernen Chemie) au lieu de phosphate basique (Tricalciumphosphat der modernen Chemie) qui est le sel officinal," während dies sogenannte sel officinal ebenfalls das phosphate neutre und nichts Anderes darstellt.

Um diese unrichtigen Vorstellungen über Zusammensetzung und Bereitung des officinellen Calciumphosphats zu widerlegen, verfolge ich zuerst den Gang der Bereitung theoretisch und schliesse daran die Resultate meiner eigenen Erfahrung.

Die Darstellung aus Dinatriumhydrophosphat und Calciumchlorid lässt sich in folgendem Schema ausdrücken:

$$\frac{\text{(Na2HPO4, 12 H2 O)}}{358} + \frac{\text{Ca Cl}2}{111} = \frac{\text{(Ca HPO4, 2 H2 O)}}{172} + \frac{2 \text{Na Cl}}{117} + \frac{10 \text{H}2 O}{180}$$

100 Theile Dinatriumhydrophosphat geben 48 Theile Calciumhydrophosphat.

Die Bereitung aus Ossa usta verläuft folgendermaassen:

1)
$$\frac{\text{Ca}^{3} (\text{PO}^{4})^{2}}{310} + \frac{4 \,\text{HCl}}{146} = \frac{\text{Ca H}^{4} (\text{PO}^{4})^{2}}{234} + \frac{2 \,\text{Ca Cl}^{2}}{222}$$
2)
$$\frac{\text{Ca H}^{4} (\text{PO}^{4})^{2}}{234} + \frac{2 \,\text{Ca Cl}^{2}}{222} + \frac{2 (\text{NH}^{4}, \text{HO})}{70} + \frac{2 \,\text{H}^{2} \,\text{O}}{36}$$

$$= \frac{2 (\text{Ca HPO}^{4}, 2 \,\text{H}^{2} \,\text{O})}{344} + \frac{2 \,\text{NH}^{4} \,\text{Cl}}{107} + \frac{\text{Ca Cl}^{2}}{111}$$

Nach diesem Schema geben 100 Th. Ossa usta mit einem Gehalt von 87 % Ca³ (PO⁴)², 96 Th. Calciumhydrophosphat.

Wird aber die Ammoniakmenge verdoppelt, dann wird Tricalciumphosphat nach diesem Schema abgeschieden:

$$\frac{\text{Ca H}^4 (\text{PO}^4)^2}{234} + \frac{2 \text{ Ca Cl}^2}{222} + \frac{4 (\text{NH}^4, \text{HO})}{140}$$
$$= \frac{\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2}{310} + \frac{4 \text{ NH}^4 \text{ Cl}}{214} + \frac{4 \text{ H}^2 \text{ O}}{72}$$

Der Deutlichkeit wegen habe ich hier wie im Schema No. II. die Bildung von Ammoniumhydrophosphat und seine Zersetzung durch Calciumchlorid fortgelassen. Bei diesem letzten Process erhält man alles Tricalciumphosphat wieder, welches in den gebrauchten Ossa usta vorkam. Dieses Salz ist aber amorph und kann von dem Calciumhydrophosphat, welches krystallinisch ist, mikroskopisch sehr gut unterschieden werden. Bei etwa 250 facher Vergrösserung erscheint das letztgenannte Salz in Form von Aggregaten rhombisch säulenförmiger Krystalle.

Um die Vorschrift der Pharmacopoea Neerlandica an diesen Schemata zu prüfen, habe ich absichtlich mit nicht zu grossen Mengen und mit möglichster Accuratesse gearbeitet. 6 Th. Ossa usta des Handels von ausgezeichneter Qualität, pulverisirt, wurden durch Erwärmen im Wasserbade (Maximum der Temperatur = 80° C.) in verdünnter reiner Salzsäure aufgelöst. An Stelle von 9 Th. von 31 % HCl, wie die Pharmacopöe angiebt, bedurfte ich 10 Th. Säure von 36 %, wobei jedoch noch ein geringer Rest ungelöst blieb, welcher abgewaschen, getrocknet und gewogen 5 % betrug und in concentrirter Salzsäure später ganz auflöslich erschien.

Theoretisch sollten die 6 Theile Ossa usta minus $5 \%_0$ = 5,7 Theile, bestehend aus $87 \%_0$ Tricalciumphosphat und $10 \%_0$ Calciumcarbonat, daher enthaltend:

in Summa 2,747 Th. HCl,

während 3,6 Th. gebraucht wurden. Es ist klar, dass ein Ueberschuss der Säure nothwendig ist.

Die filtrirte, vollkommen klare Lösung wurde nun mit doppelt so grosser Menge Wasser, wie von der Pharmacopoea Neerlandica vorgeschrieben ist, verdünnt und erforderte zu schwach alkalischer Reaction 14,2 Th. vorher mit Wasser verdünnten Liquor Ammoniae (von 10%).

Das mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Präcipitat, welches man am besten und raschesten bekommt, wenn man einige Stunden nach der Abscheidung des Salzes sehr viel Wasser hinzusetzt, rasch rührt, absetzen lässt, abgiesst und dies einige Male wiederholt, um das auf ein Tuch gesammelte nochmals bis zu vollständiger Abwesenheit der Chlorreaction auszuwaschen, lieferte nach Auspressen und Trocknen ein schönes voluminöses, rein weisses Salz, in höchst feiner Vertheilung, welches unter dem Mikroskope sich als krystallinisch erwies und nach unserem Schema aus Calciumhydrophosphat bestand. Die Ausbeute betrug 5,1 Th.; nach der Theorie hätten es 5,4 Th. sein müssen. Die Löslichkeit in Wasser fand ich gleich 95/100000. Um mich zu überzeugen, ob ich es wirklich mit einem Salze von der angegebenen Zusammensetzung zu thun hatte, wurde ein Theil desselben geglüht, wobei es in Dicalciumpyrophosphat übergehen musste:

$$\frac{2(\text{Ca HPO}^4, 2 \text{ H}^2 \text{ O})}{344} = \frac{\text{Ca}^2 \text{ P}^2 \text{ O}^7}{254} + \frac{5 \text{ H}^2 \text{ O}}{90},$$

was in der That auch stattfand.

ŧ

2,718 g. des erhaltenen Salzes erfuhren beim Glühen einen Verlust von 26,5 $^{0}/_{0}$, wobei 1,996 g. Ca 2 P 2 O 7 zurückblieb. Mit AgNO 3 -Lösung übergossen, blieb dies geglühte Salz vollständig ungefärbt.

Um nun zu untersuchen, in wie weit ein Ueberschuss von Ammoniak bei der Präcipitation an Stelle der Abscheidung von Calciumhydrophosphat eine solche von Tricalciumphosphat verursache, wurde die vorhergehende Darstellung wiederholt und nach Schema II. die Ammoniakmenge verdoppelt. Der anfangs starke Geruch des Gemenges nach Ammoniak liess in einigen Stunden nach. Am folgenden Morgen war Alles in eine gelatinöse Masse verwandelt, welche gerührt vollständig dickem Stärkekleister glich. Unter dem Mikroskope erwies sich das Salz als vollständig amorph. Obschon mit einer grossen Menge Wasser angemengt, blieb die Abscheidung doch höchst beschwerlich (in der Praxis sicher unausführbar). Es wurde daher das Gemenge zum Kochen erhitzt und einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, wobei die gelatinöse, fast durchsichtige Beschaffenheit verschwand und die Abscheidung von statten ging. Das Salz wurde auf einem Tuche gesammelt, sorgfältig abgewaschen, ausgepresst

und bei gelinder Wärme getrocknet. Es wurden aus 6 Th. Ossa usta 5,4 Th. erhalten, die bei weiterem Erwärmen fernere $10,7\,^{0}/_{0}$ einbüssten, welcher Verlust auf Rechnung anhaftenden Wassers zu setzen ist. Die Ausbeute an $\mathrm{Ca^{3}\,(PO^{4})^{2}}$ betrug 4,68 Th., während theoretisch 4,95 Th. hätten erhalten werden sollen. Das Product war ein schneeweisses amorphes Pulver, weit weniger voluminös als Calciumhydrophosphat (im Verhältniss von \pm 3:5). Mit Silbersalpeterlösung übergossen wurde dasselbe intensiv gelb gefärbt.

Die Löslichkeit in Wasser bestimmte ich zu ²²/₁₀₀₀₀₀. Nach Völcker beträgt diese Zahl für das frisch präcipitirte Salz ⁸/₁₀₀₀₀₀. Ich bestimmte die Löslichkeit des Calciumhydrophosphats sowohl als des Tricalciumphosphats, indem ich von jedem 5 Th. mit 100 Th. dest. Wasser in verschlossener Flasche 2 Tage lang bei einer mittleren Temperatur von 15°C. (unter wiederholtem Umschütteln) stehen liess, hierauf durch ausgewaschenes schwedisches Filtrirpapier sorgfältig abfiltrirte, die vollkommen klare Lösung von Staub geschützt im Wasserbade verdampfte und den Rückstand bis zu constantem Gewicht austrocknete.

Die Löslichkeit beider Calciumphosphate in salzsäurehaltigem Wasser prüfte ich, indem ich 1 Theil von beiden
mit 15 Th. 2 procentiger gewässerter HCl vermischte. Beim
Calciumhydrophosphat fand rasche und vollständige Lösung
statt; dagegen hatte sich das Tricalciumphosphat auch nach
tagelangem Stehen nicht vollständig aufgelöst. Alle diese
Thatsachen sprechen nach meiner Meinung in überzeugender
Weise für die Vorzüge des Calciumhydrophosphats. Es
scheint mir auch kaum einem Zweifel mehr zu unterliegen,
dass auch die Pharmacopoea Neerlandica das saure Salz von
der Formel CaHPO⁴, 2 H² O verlangt, wie es überhaupt das in
Europa gebräuchliche Calciumphosphat ist, das sowohl die Pharm.
Germ., Austr. und Helv. verlangen, als die British Pharm.
und der französische Codex medicamentarius beabsichtigen.

Die letztgenannten beiden Pharmacopöen weichen von der Pharmacopoea Neerlandica in ihren Vorschriften nur darin ab, dass sie ein Auswaschen des präcipitirten Calciumhydrophosphats bei höherer Temperatur fordern. Die British Pharm. lässt das ausgeschiedene Salz geradezu mit kochendem Wasser auswaschen, während der Codex nach der Präcipitation vorschreibt: "On fait bouillir une minute." Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass dieser Umstand keinen Einfluss auf das krystall. Calciumhydrophosphat hat, während beim Trocknen schon bei der Temperatur des Wasserbades dasselbe seine beiden Molecule Krystallwasser grösstentheils verliert.

Will man die Bereitung des Calciumphosphats aus Ossa usta beibehalten, so ist, abgesehen davon, dass eine grössere Menge Wasser zur Verdünnung der Lösung der Ossa usta in Salzsäure erforderlich ist, die Angabe des nothwendigen Ammoniaks in Ziffern völlig unthunlich. Die zur Erzielung einer schwach alkalischen Reaction erforderliche Ammoniakmenge kann keine bestimmte sein, weil die Ossa usta keineswegs vollkommene Identität zeigen. Wahrscheinlich hat vor Allem die Temperatur beim Weissbrennen darauf einen erheb-Gewiss ist, dass das Präparat bald mehr, lichen Einfluss. bald weniger leicht durch Salzeäure angegriffen wird und in Folge davon die Auflösung mehr oder weniger freie Säure enthalten muss, welche, je nachdem das Erwärmen längere oder kürzere Zeit und mehr oder minder intensiv fortgesetzt wurde, auch in grösserer oder geringerer Menge in der Flüssigkeit vorhanden sein muss. Uebrigens ist es wohl nur eine Frage der Zeit, dass in Frankreich, England und Holland die veraltete Bereitungsweise des phosphorsauren Kalks aus gebrannten Knochen aufgegeben und an Stelle derselben eine der Vorschrift der Pharmacopoea Germanica nachgebildete treten wird.*)

^{*)} Die Darstellung des phosphorsauren Kalks aus Calcium chloratum ist in dem grössten Theile von Europa gebräuchlich, indem ausser Deutschland, Oesterreich und der Schweiz auch Russland, Ungarn und Rumänien in ihren Pharmacopöen entsprechende Vorschriften geben. In den scandinavischen Staaten scheint phosphorsaurer Kalk nicht angewendet zu werden; ebenso fehlt das Präparat in der Farmacopea Espanola und selbstverständlich in der Pharmacopoea Belgica von 1854. Die neueste Ausgabe der Hellenischen Pharmacopöe stand mir zur Vergleichung nicht zu Gebote. (H.)

Untersuchungen über die Prusside (Cyaneisenverbindungen).

Von Gaston Bong.*)

Anwendung des Kaliumeisencyanürs in der Analyse. Die Leichtigkeit, womit das Kaliumeisencyanür sich durch Chlor in das Cyanid überführen lässt, gestattet dessen Anwendung in der Chlorometrie mit demselben Erfolge, wie die der arsenigen Säure. Man benutzt zu diesem Zwecke eine Normallösung, welche im Liter 37,765 g. Kaliumeisencyanür enthält, eine Quantität, die 1 Liter Chlor entspricht. Man misst davon 10 C.C. ab, verdünnt sie mit Wasser, färbt sie durch ein paar Tropfen Indigolösung, und setzt von der chlorhaltigen Flüssigkeit so lange hinzu, bis ihre blaue Farbe in die braune des Kaliumeisencyanids übergegangen ist.

Die hierbei erhaltenen Resultate fallen ganz befriedigend aus, der Grad der Verdünnung und Sauerheit übt keinen Einfluss aus.

Umgekehrt kann man sich dieses so einfachen Verfahrens bedienen, um die Reinheit des Kaliumeisencyanürs zu prüfen.

Ferner lässt sich das Kaliumeisencyanür vortheilhaft bei acidimetrischen Proben, sei es als reducirende oder als präcipitirende Substanz anwenden. So z. B. zur Ermittlung des ganzen Alkaligehalts einer chlorhaltigen Flüssigkeit, wie der Javelle'schen Lauge. Man versetzt dieselbe mit Kaliumeisencyanür im Ueberschusse, dann mit einer bekannten Menge Säure, und bestimmt den Ueberschuss der letztern wie gewöhnlich mit Natronlauge. Um das Ende der Operation leicht zu erkennen, färbt man vorher die Flüssigkeit durch Zusatz einer Spur Eisenchlorid blau; dieses Blau geht, wenn der Sättigungspunkt erreicht ist, in Braun über.

In manchen Fällen ist die Lackmustinctur nicht anwendbar, theils wegen der Farbe der Flüssigkeit, theils wegen des

^{*)} Bullet. de la Soc. chim. de Paris 1875. No. 6. u. 7. S. 264.

1

mit Metallsalzen entstehenden Niederschlags. Man braucht dann nur vorher das Metall mit Kaliumeisencyanür zu präcipitiren, um die Frage auf eine einfache acidimetrische Titrirung mittelst Lackmus und Natronlauge zurückzuführen. Derartige Bestimmungen können bei sauren Lösungen von Zink, Kupfer etc. vorkommen.

Oxydirende Eigenschaften der Eisencyanid-Verbindungen. Das Kaliumeisencyanid besitzt kräftige oxydirende Eigenschaften, namentlich bei Gegenwart von Alkalien; aber diese Eigenschaft tritt noch beträchtlicher hervor bei den metallischen Eisencyanid-Verbindungen.

Wenn man nemlich annimmt, dass diese Oxydationen auf einem Austritte von Cyan beruhen, welches fähig ist Wasser zu zerlegen und Sauerstoff frei zu machen, so muss sich dabei stets Cyanwasserstoffsäure oder Cyankalium oder ein unlösliches Cyanmetall erzeugen. Man begreift aber leicht, dass die Fällung eines passiven Körpers wie das letztere viel weniger im Stande ist, die oxydirenden Wirkungen der Eisencyanid-Verbindung zu verhindern, als eine reducirende und lösliche Substanz wie das Cyankalium oder die Blausäure.

Man kann die Oxydations-Fähigkeit der metallischen Eisencyanid-Verbindungen mit Hülfe von Reductionsmitteln, welche fähig sind Farbstoffe zu erzeugen, anschaulich machen. Dahin gehören die Anilinsalze, denn sie werden schon binnen wenigen Secunden in der Kälte durch diese Cyanide oxydirt und liefern Anilinschwarz, Smaragdgrün, Braun, Orange, je nach dem angewandten Cyanide und auch je nach den Umständen, unter welchen man operirt. Ein grosser Ueberschuss von Säure oder Alkali verhindert oder verlangsamt alle diese Oxydationen.

Unter diesen Eisencyaniden sind es besonders die unlöslichen wie die des Zinks, Kupfers, Quecksilbers, welche am stärksten oxydirend wirken; sie erzeugen das Anilinschwarz sofort bei gewöhnlicher Temperatur. Alle metallischen Eisencyanide bringen übrigens dieselbe Wirkung in der Wärme hervor. Behandelt man die erhaltenen Niederschläge succes-

Ueber den Purpur, welcher durch die Einwirkung der alkalischen Sulphüre auf die Nitroprusside entsteht. Diese so unbeständige Materie erhält eine gewisse Dauer, wenn man sie gleich nach ihrer Bildung durch ein Metallsalz, namentlich ein Zinksalz niederschlägt. Es scheidet sich dadurch eine rosarothe Verbindung ab, welche, bei gewöhnlicher Temperatur gesammelt und getrocknet, einen Lack darstellt, der sich in der Kälte ganz gut hält und zum Färben der Papiere verwendet werden könnte. In der Wärme allerdings wird diese Verbindung zerstört.

Ueber eine neue Classe von Cyaneisen-Verbindungen (Prussiden). Wenn man das gelbe Blutlaugensalz statt mit Salpetersäure, mit Chlorsäure behandelt, so treten dieselben Reactionen ein; aber man erhält dabei kein Nitroprussid, sondern eine neue Verbindung, welche sich ihm durch ihre Eigenschaften nähert. Zu ihrer Gewinnung benutzt man ein Gemenge von gleichen Theilen gelben Blutlaugensalzes und chlorsauren Kalis mit so viel Wasser, dass es davon bedeckt ist, und setzt nach und nach Schwefelsäure in kleinen Portionen so lange hinzu, bis die blaue Färbung, welche bei jedem Zusatze entsteht, beständig und gesättigt Wenn man dann erwärmt, so bleibt anfangs die blaue Farbe, bald aber erfolgt lebhafte Gasentwicklung, und das Ganze wird schwarz und dick. Nun behandelt man mit Wasser, neutralisirt in der Kälte genau mit kohlensaurem Natron, erhitzt zum Kochen und filtrirt; es läuft eine sehr tief gefärbte Flüssigkeit durch, welche nach dem Verdünnen mit Wasser purpurviolett erscheint. Eingedampft setzt sie erst Krystalle von schwefelsaurem Natron ab, dann erstarrt Wird die Masse mit wenig Wasser behandelt, so erhält man eine syrupdicke Lösung, aus welcher sich im Vacuo schwarze Krystalle scheiden. Die Ausbeute davon ist eine verhältnissmässig reichliche.

Die Krystalle, im trocknen Zustande schwarz, lösen sich sehr leicht im Wasser mit tief violetter Farbe, in Weingeist nur spurweise, und sind luftbeständig, selbst als Lösung. Mit Metallsalzen entstehen schmutzig grüne, mehr oder weniger Berthelot, Coulier u. d' Almeida, Verificat. d. Baumé'schen Aräometers. 429

dunkle Niederschläge, selbst mit den Zinksalzen, wodurch sich die neue Verbindung deutlich von den Eisencyanid-Verbindungen unterscheidet. Sie ist jedenfalls ein energisches Oxydationsmittel, besonders bei Gegenwart der Metallsalze.

Salpetersäure verwandelt dieselbe leicht in Nitroprussid. Durch alkalische Sulphüre wird die tief violette Farbe sofort in eine gelbe übergeführt.

Ueber ihre Constitution kann ich bis jetzt noch nichts Endgültiges sagen, aber nach den bisherigen Versuchen zu schliessen, haben wir hier ein Prussid vor uns, welches den Nitroprussiden entspricht, und worin das Stickstoffoxyd der letzteren durch Cyan vertreten ist.

Die neue Verbindung wäre demzufolge das dritte Glied der Reihe

Fe Cy ⁶ K ⁴ Gelbes Prussid Fe Cy ⁶ K ³ Rothes Prussid Fe ² Cy ¹² K ⁴ Schwarzes Prussid,

welches fähig ist, die Nitroprusside:

und die Nitrosulphide:

$$Fe^2 S^5 (NO)^2 K^4 + nK^2 S (Roussin)$$

 $Fe^2 S^4 (NO)^4 K^4 + nK^2 S (Porczinski)$

zu erzeugen.

W.

Die Verification des Baumé'schen Aräometers.

Von Berthelot, Coulier und d'Almeida.*)

Da die Baume'schen Aräometer, wie sie aus den Händen der Anfertiger hervorgehen, selten untereinander übereinstimmen, so haben die Verfasser sich der Mühe unterzogen, das Verfahren der Verificirung dieser Instrumente näher auseinander zu setzen. Das Folgende ist ein Auszug ihrer darüber publicirten Abhandlung.

^{*)} Aus dem Repertoire de Pharmacie I. 623.

- § III. Verification des Aräometers. Zu diesem Zwecke können zwei gleich gute Methoden angewandt werden.
- 1) Zuerst vergewissert man sich, dass das Aräometer bei 12,5° C. in destillirtem Wasser auf Null steht. Alsdann ermittelt man das Gewicht von Litern Flüssigkeiten verschiedener Dichtigkeit, z. B. mehr oder weniger concentrirter Lösungen von Kochsalz, Zinkvitriol, Zuckersyrup, Glycerin, Schwefelsäure etc. Wenn das Gewicht eines Liters einer dieser Flüssigkeiten festgestellt ist, so giesst man dieselbe bei einer gewissen Temperatur, etwa bei 12,5°, in einen Cylinder und senkt das Aräometer in dieselbe unter Einhaltung derselben Temperatur. Das Aräometer zeigt nun den mit der obigen Tabelle correspondirenden Grad an. Die Hauptsache ist, dass die Temperatur der Flüssigkeit, wobei das Liter gewogen worden, genau mit derjenigen, wobei das Aräometer in derselben schwebt, übereinstimmt.

Wenn man die ganze Scala zu verificiren wünscht, so muss man Solutionen wählen, deren Litergewichte zwischen 1000 und 2000 g. liegen. Will man aber das Aräometer für besondere Zwecke benutzen, z. B. zur Prüfung der Glycerine, so braucht man nur solche Gewichte mit Sorgfalt zu verificiren, welche mit denen der käuflichen Glycerine correspondiren, und das lässt sich vermittelst der obigen Tabelle leicht ausführen.

2) Die zweite Methode erfordert die Anwendung einer guten Waage, welche vermittelst eines Hakens, einer Schnur und einiger kleinen Rollen höher und tieser gestellt werden kann. Unter eine der beiden Schaalen (A) wird ein 12 bis 15 Centimeter langer seidener Faden oder ein Haar besestigt, und an das untere Ende desselben ein Stecknadelknopf grosses Stück weiches Wachs, an welches das Aräometer zu kleben ist. In die andere Schaale (B) legt man so viel Gewicht, um gewissen Gewichten in der Schaale A das Gegengewicht zu halten, und die Zunge der Waage auf Null zu bringen, wenn das Aräometer in Wasser von 12,5° C. bis zu Null eingetaucht ist. Dieses Gegengewicht lässt man während aller solgenden Verificationen in der Schaale B liegen. Das

Berthelot, Coulier u. d'Almeida, Verificat. d. Baumé'schen Aräometers. 433

Aräometer wird hierauf in der Luft gewogen, und sein Gewicht notirt. Nun taucht man es wieder in Wasser von 12,5°C. bis zu Null, stellt das das Wasser und das Aräometer enthaltende Gefäss unter die Schaale A der Waage, hängt den Faden an den Stiel des Aräometers, entfernt von der Schaale A allmählig so viel Gewicht, als dem Gewichte des Aräometers, multiplicirt mit 0,03367, 0,06733 etc. (wie in der folgenden Tabelle angegeben), entspricht, und wenn die Zunge der Waage auf Null steht, was man durch Heben der Waage erreicht, so muss das Aräometer diejenigen Grade anzeigen, welche jenen Zahlen gegenüber gestellt sind.

| Angezeigte Grade. | Zahlen, mit welchen das Gewicht des Aräo- meters multiplicirt werden muss. | Angezeigte Grade. | Zahlen, mit welchen das Gewicht des Aräo- meters multiplicirt werden muss. |
|----------------------|---|----------------------|---|
| 5 | 0,03367 | 45 | 0,30300 |
| 10 | 0,06733 | 5 0 | 0,33666 |
| 15 | 0,10100 | 55 | 0,37033 |
| 20 | 0,13467 | 60 | 0,40400 |
| 25 | 0,16833 | 65 | 0,43766 |
| 30 | 0,20200 | 70 | 0,47133 |
| 35 | 0,23566 | 75 | 0,50500 |
| 40 | 0,26933 | | |
| | | 1 | |

Wenn z. B. der 25ste Grad eines Aräometers, welcher in der Luft 57,3 g. wiegt, verificirt werden soll, so multiplicirt man letztere Zahl mit 0,16833 und entfernt ein dem Producte = 9,645 g. gleiches Gewicht von der Schaale A. Ist alsdann die Waage so weit gehoben, dass der Zeiger auf Null steht, so muss das Aräometer 25 Grade anzeigen, vorausgesetzt, dass es in Wasser von 12,5° C. eintaucht.

Das Aräometer muss einige Grade oberhalb der Eintauchstelle angefeuchtet und beim Ablesen dieser Stelle ebenso verfahren werden, wie beim Graduiren einer Röhre.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Dorpat.

Beiträge zur Chemie der wichtigeren Gummiharze, Harze und Balsame.

Von Mag. pharm. Ed. Hirschsohn.

(Schluss.)

- XXII. Elemiharze. In dieser Abtheilung will ich nicht allein die unter dem Namen "Elemi" in den Handel gebrachten Harze, sondern auch die als Tacamahac, Anime etc. benannten zusammenfassen. Wie ich zeigen werde, sind alle diese Droguen in ihren Eigenschaften unter einander so ähnlich, dass man mindestens auf Abstammung von sehr nah verwandten Mutterpflanzen schliessen muss. Ich untersuchte:
- Elemi cayennense, von Guibourt Tacamaque huileuse encolore genannt. Seit 1834 im europäischen Handel als westindisches Elemi, aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 663 unter VI.
- 2) Elemi cayennense aus derselben Sammlung und der vorigen Probe vollkommen ähnlich.
- 3) Elemi occidentale in Massen aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 1.
- 4) Elemi mexicana von Amyris elemifera Royal abstammend. Diese Probe ist von Schaffner an Martiny gesandt. Wie No. 1.
- 5) Elemi ohne weitere Bezeichnung aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Ist vollkommen gleich mit den vorhergehenden Proben, nur von schwächerem Geruche.
- 6) Ein als Elemi spurium von Lampe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogene Probe; ist den schon angeführten Proben ebenfalls gleich, nur viel ölreicher, da sie verschlossen aufbewahrt worden.
- Elemi americana aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 660.

- 8) Elemi ohne nähere Bezeichnung, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung und der vorigen Probe No. 7 vollkommen ähnlich.
- 9) Elemi in Kuchen, aus einer alten Apotheke der Sammlung des pharmaceutischen Institutes geschickt. Kuchen von der Form eines Dreiecks mit einem Monocotylenblatt umwickelt. Das Harz ist spröde, grünlich gelblich und verunreinigt durch beigemengte rothbraune Rindenstücke.
- 10) Elemi aus der Martiny'schen Sammlung. Das Harz ist der eben angeführten Probe No. 9 sehr ähnlich und ist die vorliegende Probe auch ein Stück von der Sorte in Kuchen; sie ist aber in das Blatt einer Dicotyle gewickelt.
- 11) Elemi africanum aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Erbsengrosse Stücke von gelber, stellenweise grünlicher Farbe, leicht zerreiblich.
- 12) Elemi mexicanum ebenfalls aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Stückchen von Erbsenbis Wallnussgrösse, durchscheinend, stellenweise trübe und weisslich, zwischen den Fingern leicht erweichend, von muskatnussartigem Geruche.
- 13) Elemi occidentale aus derselben Sammlung. Wie die vorige Probe No. 2, enthält rothbraune Rindenstücken beigemengt.
- 14) Elemioccidentale verum, vor Jahren von Lampe für die Sammlung des pharmaceutischen Institutes bezogen. Grünlich gelbes, weiches, durchscheinendes Harz von starkem Muskatnussgeruche. Einzelne Stellen des Harzes sind mit einem schimmelartigen Ueberzuge versehen, letzterer besteht aus Krystallen.
- 15) Elemi ohne weitere Bezeichnung, ebenfalls aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Der Probe No. 14 ähnlich, etwas heller.
- 16) Elemi 1846, aus der Martiny'schen Sammlung und mit der Bemerkung "Kein Elemi," jedenfalls dem Pechbaumharze (Resina arbol a brea) und dem Neu-Guinea (Resina Guineae novae) nahestehendes Harz. Geruch und Aussehen wie bei No. 14, ebenfalls mit einem schimmelartigen Ueber-

zug versehen. Diese Probe ist auch beschrieben in der Encyclopädie. Band II.

- 17) Elemi aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 15, aber weicher.
 - 18) Elemi ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung.

Grünlich braune, zusammengeflossene, innen weiche Harzmasse, welche Blattreste beigemengt enthält; von honigartigem Geruche.

19) Elemi de Manilla, von Prof. Pereira an Martiny gesandt. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 663.

Die schwärzlich grünliche Färbung einzelner Stücke wird durch das Vorhandensein von Algenfäden hervorgerufen.

- 20) Kikekunemalo I. aus der Martiny'schen Sammlung. Ist sehr ähnlich dem unter No. 19 aufgeführten Manilla Elemi, nur sehr verunreinigt durch dicke rothbraune Rindenstücke. Geruch erinnert an Semen Nigellae.
- 21) Kikekunemalo II. aus der Martiny'schen Sammlung. Gelblich gefärbte, mattglänzende Stücke, die stellenweise mit einer schwarz grauen Kruste überzogen sind und sehr ähnlich dem von Martiny als Resina Hedwigiae balsamiferae (No. 24) beschriebenen Harze. Geruch ebenfalls nigellaartig.
- 22) Kikekunemalo vera ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 20.
- 23) Kikekunemalo aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Wie No. 20.
- 24) Resina Hedwigiae balsamiferae aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 671.
- 25) Resina Hedwigiae balsamiferae aus derselbe: Sammlung und der vorhergehenden Probe ähnlich.
- 26) Grüner brasilianischer Tacamahac, aus Bremen an Martiny gesandt. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 710.
- 27) Grüner brasilianischer Tacamahac aus derselben Sammlung und der vorigen Probe gleich,

- 28) Tacamahaca occidentalis aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Ist der Probe No. 9 sehr ähnlich, enthält aber viel mehr Rindenstücke beigemengt.
- 29) Eine als Hedera bezeichnete Probe aus derselben Sammlung. Ist vollkommen ähnlich der No. 28.
- 30) Geiger's schwärzlich graues Tacamahac aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 711.
- 31) Schwärzlich graues Tacamahac aus derselben Sammlung und der vorigen Probe No. 30 vollkommen ähnlich.
- 32) Guibourt's schwärzlich graues Tacamahac, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die Probe No. 30. Enthielt beigemengt Stücke des marmorirten Dammars.
- 33) Schwärzlich graues Tacamahac aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 30.
- 34) Schwärzlich graues Tacamahac auch aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 30.
- 35) Resina Gualda aus der Sammlung des pharmac. Institutes. Gleicht vollkommen den eben angeführten Proben des schwärzlich grauen Tacamahacs.
- 36) Geiger's orientalisches Tacamahac aus der Martiny'schen Sammlung. Siehe Encyclopädie. Band II. pag. 709.
- 37) Orientalisches Tacamahac, von Clamor Marquart an Martiny gesandt. Vollkommen gleich der Probe No. 36.
- 38) Mexicanisches Tacamahac, von Schaffner an Martiny gesandt, mit der Bemerkung, dass dasselbe nicht mexicanischen Ursprungs sei, sondern aus Europa stamme: erbsen- bis wallnussgrosse Stückchen von weingelber Farbe, durchscheinend, leicht zerreiblich und vollkommen ähnlich den hellen Stückchen des orientalischen Tacamahacs von Geiger (No. 36) und von demselben Geruche. Unterscheidet sich von der Probe No. 36 nur dadurch, dass es keine fremden Beimengungen, wie Holzstückchen etc. enthält.

siv mit einem Alkali oder einer Säure, so kann man ihnen den reinen Farbestoff entziehen.

Um die oxydirenden Wirkungen der Eisencyanide auf andere Körper als das Anilin leicht zu beobachten, habe ich ein solches gewählt, welches fähig ist, durch seine Reduction je nach den Fällen verschieden gefärbte Producte zu erzeugen; es ist dies das Eisencyanid, d. h. die braune Flüssigkeit,*) welches durch Vermischen der Lösungen des Kaliumeisencyanids und eines Eisenoxydsalzes entsteht.

Darin bringen die in der Kälte schwach reducirenden Substanzen wie Zucker, Weingeist, Glykose nur einen braunen Niederschlag hervor.

Ein grüner Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des Pelouze'schen grünen Cyanürs**) besitzt, erscheint rasch unter dem Einflusse der thierischen Gewebe wie der Seide, Wolle, und langsamer bei Gegenwart der Oele, Gummata, des Stärkmehls, der Ameisensäure, Harnsäure, Arsensäure.

Die kräftigeren Reductionsmittel, wie die Blausäure, Gerbsäure und andere Gerbstoffe, das Anilin, die Holzfaser,

^{*)} Diese Flüssigkeit besitzt nur dann eine grüne Farbe, wenn eine reducirende Verunreinigung zugegen ist, entweder wenn das Eisensalz eine organische Säure enthält, oder wenn dieses Salz Eisenchlorid ist, in welchem Falle die Flüssigkeit sich unter Entwicklung von Chlor zersetzt. In den übrigen Fällen sieht die Mischung tiefbraun aus, was auch eine darin befindliche neue Verbindung deutet, die man als Eisencyanid betrachten muss, weil sie beim Behandeln mit einem Alkali Kaliumeisencyanid und Eisenoxyd giebt. — Ueberlässt man diese Flüssigkeit sich selbst, so scheidet sich daraus ein braunes Pulver ab, welches in Seignettesalz löslich ist, und dann bloss die Merkmale des Kaliumeisencyanids und der Eisenoxydsalze zeigt; demungeachtet kann diese neue Cyanverbindung nicht mehr als Eisencyanid angesehen werden, denn beim Behandeln mit einem Alkali liefert sie nicht bloss Kaliumeisencyanid und Eisenoxyd, sondern auch noch Eisencyanür, und (was bemerkenswerth ist) gleichzeitig entwickelt sich lebhaft Sauerstoffgas.

^{**)} Wenn man die Körper als Eisencyanid ansehen will, verbunden mit einem Aequivalent Eisen im Maximum und 2 Aeq. Eisen im Minimum, so muss man eine umgekehrte Zusammensetzung für den braunen Niederschlag annehmen, der cyanreicher als die grüne Verbindung und fähig ist, sie durch Reduction zu erzeugen,

die thierische Haut, bilden Berlinerblau in wenigen Augenblicken; der Methylalkohol, Amylalkohol,*) das Benzin, der Leim, die Baumwolle wirken ähnlich, aber nicht dauernd, was anzudeuten scheint, dass diese Materie nur vermöge der in ihnen enthaltenen fremden Körper wirken. Hierin besässe man demnach ein Mittel, ihre Reinheit zu erkennen.

Die stärksten Reductionsmittel, wie die Sulphite, Sulphüre, fällen natürlich sofort Berlinerblau. Die unlöslichen Sulphüre und selbst solche natürliche wie die des Eisens, Zinks, Zinns, Antimons, Arsens, Kupfers, Bleies, wirken im Vergleich zu den vorgenannten energisch; die Metalle, wie Eisen, Zinn, Blei, Kupfer, Aluminium, verhalten sich ähnlich.

In der Wärme ist der reducirende Einfluss sämmtlicher Materien noch grösser.

Die Leichtigkeit, mit der die Mischung durch Seide oder Wolle reducirt wird, gestattet die Färbung dieser Gewebe mit grosser Leichtigkeit; man erhält auf diese Weise einen grünen Ton, welcher unter dem Einflusse der Reductionsmittel sehr schön blau wird. Man kann die Erzeugung des Blau mit der einer andern Farbe combiniren, welche zu ihrem Entstehen eine Oxydation erfordert, wie z. B. das Catechu, der Indigo.**

^{*)} Hierbei will ich bemerken, dass der unreine, mit rauchender Schwefelsäure destillirte und dann mit Chlor behandelte Amylalkohol eine prächtige blaue Farbe giebt, die durch Wasser oder überschüssiges Chlor zerstört wird, während der reine Amylalkohol sich nicht so verhält. —

^{**)} Man kann dasselbe Verfahren auf jedes Gewebe anwenden, wenn man es mit einem Reductionsmittel, z.B. mit Zinnchlorür, bedeckt.

Einige andere Anwendungen des Berlinerblau sind:

Man löst es in einem Tartrat oder Oxalat, und fällt es mit einer Säure oder einem sauren Zinnsalze. Seignettesalz eignet sich wegen seiner Billigkeit am besten dazu.

²⁾ Man löst es in einem neutralen Oxalat und fällt es durch ein Kalksalz, vermeidet also dabei eine saure Flüssigkeit. Um die Farbe zu erhöhen, setzt man der Lösung Cyaneisenzinn hinzu, welches in den Oxalaten löslich ist.

440 Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc.

| о. | Bezeichnung der untersuchten Probe. | | | | |
|----|---|-------|--|--|--|
| 1 | Elemi von Cayenne | 81,44 | | | |
| 3 | - occidentale | 85,95 | | | |
| 4 | - von Amyris elemifera | 83,60 | | | |
| 5 | - aus der Sammlung des Institutes | 91,61 | | | |
| 6 | \$G | 78,10 | | | |
| 7 | - americana Martiny | 52,80 | | | |
| 8 | - in Kuchen | 55,78 | | | |
| 9 | | 52,09 | | | |
| 10 | - aus der Martiny'schen Sammlung | 49,88 | | | |
| 13 | - occidentale aus der Sammlung des Institutes | 35,67 | | | |
| 14 | recens verum | 33,03 | | | |
| 16 | - 1846, Martiny | 38,66 | | | |
| 17 | - Martiny | 37,68 | | | |
| 19 | - von Manilla | 37,37 | | | |
| 20 | Kikekunemalo I. Martiny | 63,68 | | | |
| 21 | - II | 69,48 | | | |
| 22 | - vera | 60,85 | | | |
| 23 | | 59,74 | | | |
| 24 | Res. Hedwigia balsamifera | 49,20 | | | |
| 26 | Grüner brasilianischer Tacamahac | 71,59 | | | |
| 27 | | 72,72 | | | |
| 28 | Tacamahaca occidentalis | 44,11 | | | |
| 30 | Geiger's schwärzlich graues Tacamahac | 52,93 | | | |
| 32 | Guibourts | 61,89 | | | |
| 33 | Schwärzlich graues Tacamahac | 26,99 | | | |
| 35 | Resina Gualda | 47,70 | | | |
| 38 | Tacamahaca mexicana | 69.64 | | | |
| 39 | Anime orientale I. Martiny | 74,05 | | | |
| 40 | - occidentale | 72,89 | | | |
| 41 | - orientale | 65.05 | | | |
| 42 | | 77,85 | | | |

Die vorliegenden 45 Proben der elemiartigen Harze zeichnen sich vor Allem durch ihre krystallinische Beschaffenheit, die schon Flückiger hervorhebt, aus und können Krystalle bei einigen Proben, wie No. 1—6, 26—35, 40—43 und 45, schon mit blossem Auge wahrgenommen werden. Zu diesem Verhalten käme noch die unvollkommene Löslichkeit in Alkohol, die vollkommene Löslichkeit in Chloroform und Aether, sowie die Indifferenz gegen Bleiacetat und Natroncarbonat, wie auch die grosse Löslichkeit in Petroleumäther. Nach dem Verhalten des in Chloroform gelösten Harzes gegen Bromlösung lassen sich die vorliegenden Proben in 2 Gruppen eintheilen:

- Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 441
- 1) in solche, welche davon nicht gefärbt werden (No. 1 bis 11, 24 43 und 45),
- 2) in solche, welche allmählig grün oder rothviolett gefärbt werden. (No. 12 23 und 44).
- Die 2. Gruppe, d. h. die durch Brom gefärbten, können wiederum nach dem Verhalten gegen Salzsäure-Alkohol in folgende 3 Gruppen eingetheilt werden
 - 1) in solche, welche violett oder blau (No. 12 19),
 - 2) in solche, welche rothbraun (No. 20-23),
 - 3) in solche, welche rothviolett gefärbt werden (No. 44).

Die von Salzsäure-Alkohol rothviolett oder violett in blau gefärbten Proben (No. 12—19 und 44) zeichnen sich auch noch durch einen muskatnussartigen Geruch aus und sind vielleicht zu dem Arbol a brea-Harze zu zählen, wenn nicht mit demselben identisch. Leider kann ich dies nicht beweisen, da mir keine Probe des Arbol a brea- oder Neu-Guinea-Harzes vorliegt.

Die andere Gruppe, d. h. die von Salzsäure rothbraun gefärbten, besitzen einen an Semen Nigellae erinnernden Geruch und zeichnen sich namentlich dadurch aus, dass sie von grünen Algenfäden durchzogen sind, wodurch auch hauptsächlich ihre schwarzgrüne Farbe bedingt wird.

Was endlich die durch Brom nicht gefärbten Proben (No. 1—11, 24—43 und 45) anbetrifft, so besitzen dieselben im Allgemeinen, namentlich die weichen Proben, einen ausgeprägten dill- und levisticumartigen Geruch, welchem bei einigen noch ein terpenthinartiger oder modriger Beigeruch sich hinzugesellt. Es scheint mir, wie gesagt, dass alle diese Proben entweder von sehr nahe verwandten oder auch von ein und derselben Pflanze abstammen und die Verschiedenheit nur von der Gewinnung und dem Alter der Drogue bedingt wird.

Die als schwärzlich graues Tacamahac vorliegenden Proben zeigen schon äusserlich eine grosse Uebereinstimmung mit dem Harze von Amyris elemifera Royal, nur dass letzteres eben frischer und reicher an ätherischem Oel ist und wahrscheinlich durch Verwunden des Baumes erhalten wor-

den, während die als Tacamahac vorliegenden Proben freiwillig ausgetretenes und an der Rinde erhärtetes Harz vorstellen. Ein ebenso gleiches und namentlich mit dem schwärzlig grauen Tacamahac übereinstimmendes Aeussere besitzen die als graues brasilianisches Tacamahac bezeichneten Proben, nur dass diese Proben schwarzgrün gefärbt sind, was ebenfalls durch Algenfäden bewirkt wird — eine solche stellenweise grünliche oder grüne Färbung zeigen auch einzelne Stücke des schwärzlich grauen Tacamahacs, welche dann gleichfalls stets die Algenfäden erkennen lassen. Man gewinnt bei Untersuchung dieser algenhaltigen Harzproben die Ueberzeugung, dass hier ein Zusammenhang zwischen der Entstehung des Harzes und dem Vorkommen der Alge bestehen muss. Vergl. übrigens auch unter Coniferenharzen und unter Caranna.

Anhang.

Archipin. Diese Substanz will ich, trotzdem sie vom Elemi verschieden ist, hier vorführen, weil sie von einer Pflanze gesammelt sein soll, welche man sonst wohl als Stammpflanze einiger der im vorigem Abschnitte aufgezähltem Harze ansieht.

1) Das unter dem Namen Archipin von Schaffner aus Mexico an Martiny gesandte Gummiharz, versieht Schaffner mit folgenden Notizen: "Archipin, ein unter diesem Namen mir hier zum erstenmale vorgekommenes Gummiharz, welches nach Angabe des Dr. Louis Montana von Bursera gummifera Jacq. stammt. Wird in Emulsionen gegen Wassersucht in einer Dosis von ½ Scrup. bis ½ Drachm. und gewöhnlich mit einer Abkochung von Sennesblättern angewandt." In einer zweiten Notiz sagt er: "Gummi Archipin aus Zonora soll von Bursera gummifera abstammen und wird hier zu Tincturen, Balsamen, Pflastern u. s. w. gebraucht." Die vorliegende Probe besteht aus wallnussgrossen und grösseren tropfenförmigen Stücken, die sehr ähnlich dem persischen Ammoniak in Körnern sind. Mit Wasser giebt das Gummiharz eine milchweisse Emulsion, die geruch- und fast

Ed. Hirschsolm, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 443 geschmacklos ist; aber nach einigen Minuten entsteht ein starkes Kratzen im Schlunde. Hieran schliesse ich

- 2) eine als Bdellium bezeichnete Probe, die wahrscheinlich von Kind herrührt, aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die vorige Probe, aber grössere Stücke.
- 3) eine ebenfalls als Bdellium bezeichnete Probe aus derselben Sammlung. Ist den vorigen Proben ähnlich, nur von durchgängig dunkelgelbbrauner Farbe.

Der alkoholische Auszug der eben angeführten Gummiharze war hellgelb gefärbt und es entstand nach Zusatz von Bleiacetat eine sehr geringe Trübung, welche beim Erwärmen nicht verschwand.

Eisenchlorid färbte sehr schwach grünlich.

Ammoniakflüssigkeit fällte Harz aus der alkoholischen Tinctur.

Aether und Chloroform verhielten sich wie Alkohol und gab der ätherische Auszug mit Alkohol eine klare Mischung.

Bromlösung, dem Chloroformauszuge zugefügt, wurde entfärbt.

Salzsäure-Alkohol färbte sich gelbbraun.

Conc. engl. Schwefelsäure gab mit dem Gummiharz eine gelbbraun gefärbte Mischung, welche nach Zusatz von Alkohol trübe und rothbraun gefärbt war. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in fleischfarbigen Flocken.

Natroncarbonatlösung gab eine weisse, nicht filtrirbare Emulsion.

Chlorkalklösung gab keine Reaction.

Weder Schwefel und Stickstoff noch Umbelliferon und Zimmtsäure konnten nachgewiesen werden.

Petroleumäther gab einen farblosen Auszug, der die Farbe der Jodlösung nicht veränderte.

Chloralreagens gab keine Reaction.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten braun.

Petroleumäther hatte aus dem Gummiharz bei No. 1 13,22, bei No. 3 — 10,55 % vom Gewichte der Drogue aufgenommen.

Vom Elemi unterscheidet sich diese Drogue schon dadurch, dass sie Pflanzenschleim enthält.

- XXIII. Gummi-resina Olibanum. Alle von mir untersuchten Proben dieses Harzes zeigen unter einander grosse Uebereinstimmung. Es sind:
- 1) Olibanum ganz electum Behr et Co. Successores, 1874 aus Triest als Probe nach St. Petersburg geschickt.

Wachsartig durchscheinende, rundliche, längliche oder thränenförmige Körner verschiedener Grösse von gelblich weisser Farbe.

- 2) Olibanum indicum I., von Prof. Pereira an Martiny gesandt. Form der einzelnen Stücke ähnlich der vorigen Sorte, die Farbe aber gelblich röthlich und schliessen einzelne Stücke papierdünne Rindenlamellen ein.
- 3) Olibanum in die um II. aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die Probe No. 2, aber mehr trübe Stücke beigemengt; auch enthält diese Probe ausser den papierdünnen Rindenlamellen rothbraune Rindenstücke beigemengt.
- 4) Olibanum africanum electum aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die Probe No. 2.
- 5) Olibanum africanum natur. Besteht fast nur aus Rindenstücken (welche äusserlich ähnlich der unter No. 3 erwähnten sind), an denen stellenweise gelblich röthliche Gummiharzstücken haften. Auch hier finden sich die schon erwähnten papierdünnen Rindenlamellen.
- 6) Olibanum aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Stücke von gelblicher, röthlichgelber oder röthlicher Farbe der verschiedensten Form, vorwiegend tropfenförmig. Ebenfalls mit dünnen Rindenlamellen, sowie rothbraunen Rindenstücken verunreinigt.
- 7) Olibanum arabicum in sortis aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die Probe No. 6.
- 8) Olibanum aus Turkestan mit der Bezeichnung "Kundur." Wie No. 6. Siehe Dragendorff zur Volksmedicin

- Ed. Hirschsohn, Beiträge z. Chemie d. wichtig. Gummiharze etc. 445 von Turkestan in Buchner's N. Repertor. Bd. 23. p. 590. (1874).
- 9) Olibanum arabicum in sortis. Aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Wie No. 6.
- 10) Olibanum medium, ebenfalls aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Wie No. 2, aber kleinere Körner und Tropfen.
- 11) Olibanum in sortis aus derselben Sammlung. Unregelmässig geformtes Stück von röthlicher Farbe, wachsglänzend und durchscheinend.
- 12) Olibanum aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die vorhergehende Probe. No. 11.

Bleiacetat dem alkoholischen Auszuge des Olibanum zugefügt, bewirkte keine Veränderung.

Eisenchlorid gab keine Reaction.

Ammoniakflüssigkeit fällte aus der alkoholischen Tinctur Harz.

Aetherauszug mit Alkohol versetzt, blieb klar.

Bromlösung, dem Chloroformauszuge des Olibanum zugefügt, färbte allmählig grün.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit Olibanum allmählig bräunlich violett.

Schwefelsäure löste mit gelbbrauner Farbe und gab diese Lösung mit Alkohol eine trübe, braun gefärbte, in missfarbig Violett sich ändernde Mischung. Wasser fällte aus der Lösung in Schwefelsäure Harz in Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen mit dem Weihrauch. Die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Auszüge blieben beim Uebersättigen mit Essigsäure klar; während bei den durch Kochen erhaltenen eine schwache Trübung hierbei zu bemerken war.

Stickstoff konnte in geringer Menge nachgewiesen werden. Schwefel, Zimmtsäure und Umbelliseron dagegen nicht. Chlorkalklösung gab auch hier negative Resultate.

Die Petroleumätherauszüge waren farblos und veränderten die Farbe der Jodlösung sofort in Braun unter Abscheidung von Flocken.

Chloralreagens färbt graubraun.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens gaben gelbbraun gefärbte Solutionen.

Die Menge des von Petroleumäther Extrahirten habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt.

| No. | В | 120° C. | |
|-----|----------|--------------------|-------|
| 1 | Olibanum | ganz electum 1874 | 31,00 |
| 2 | - | indicum I. Pereira | 24,09 |
| 3 | - | - II | 26,87 |
| 4 | - | africanum electum | 26,98 |
| 5 | - | - natur | 22,87 |
| 8 | - | aus Turkestan | 22,08 |
| 9 | - | arabicum in sortis | 36,09 |
| 10 | - | medium | 22,88 |
| 11 | - | in sortis | 38,81 |

Wie das Verhalten des africanischen uud des sogenannten indischen Olibanums zeigt, besitzen dieselben vollkommen gleiche Reactionen und bin ich darauf hin geneigt, zu behaupten, dass das gewöhnlich im Handel unter den verschiedensten Namen vorkommende Olibanum eine gleiche Abstammung besitzt oder doch von sehr nahverwandten Pflanzen stammt. Als chemische Characteristica des Weihrauchs können folgende benutzt werden:

- 1) Bleiacetat und Eisenchlorid geben keine Reaction.
- 2) Ammoniakflüssigkeit fällt Harz aus der alkoholischen Tinctur.
 - 3) Natroncarbonatlösung nimmt nichts auf.
 - 4) Petroleumäther löst grössere Mengen.

Durch das unter No. 1 und 3 aufgeführte Verhalten, kann nicht allein eine Unterscheidung, sondern auch eine etwaige Verfälschung des Olibanum mit Coniferenharzen erkannt werden.

XXIV. Gummi-resina Gutti hatte ich in 4 Proben vor mir:

- 1) Gummi-resina Gutti americana aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 94.
- 2) Gummi-resina Gutti, gewöhnliche Sorte, aus der Sammlung des pharmac. Institutes.
- 3) Gummi-resina Gutti aus Turkestan mit der Bezeichnung "Agorei Rewand." Siehe Dragendorff zur Volksmedicin Turkestans in N. Repert. f. Pharmacie. Band 23, p. 590. (1874).
- 4) Gummi-resina Gutti aus der Sammlung des pharmac. Institutes.

Der alkoholische Auszug aller angeführten Gummiguttproben war goldgelb gefärbt und blieb nach Zusatz von Bleiacetat klar.

Eisenchlorid färbte schwarz.

Ammoniak flüssigkeit gab mit der alkoholischen Tinctur eine klare Mischung.

Der Aetherauszug blieb nach Alkoholzusatz klar.

Bromlösung gab mit dem Chloroformauszuge keine bemerkbare Veränderung.

Salzsäure-Alkohol färbte sich gelb.

Conc. engl. Schwefelsäure löste Gummigutt mit gelber Farbe und gab diese Lösung mit Alkohol eine klare gelbe Mischung. Wasser fällte Harz aus der Lösung in Schwefelsäure mit ursprünglicher Farbe.

Natroncarbonatlösung löste schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theil mit intensiv gelber Farbe und wurde aus dieser Lösung durch Essigsäure beim Neutralisiren Harz in gelben Flocken gefällt.

Chlorkalklösung gab keine Reaction.

Schwefel, Umbelliferon und Zimmtsäure konnten nicht,

Stickstoff dagegen in sehr geringer Menge nachgewiesen werden.

Der Petroleumätherauszug war goldgelb gefärbt und gab mit Jodlösung eine roth und von ausgeschiedenen Flocken getrübte Mischung.

Chloralreagens, Schwefelsäure und • Fröhde's Reagens lösten den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges mit gelber Farbe.

Auch hier geben, wie die erhaltenen Resultate zeigen, die von mir angewandten Reagentien bei den vorliegenden Gummiguttproben keine Anhaltspunkte zu einer Unterscheidung der verschiedenen Sorten, was auch hier wahrscheinlich davon herrührt, dass die vorliegenden Proben eine gleiche Abstammung besitzen. Wohl aber können die erhaltenen Reactionen zur Erkennung und Unterscheidung des Gummiguttes von anderen Gummiharzen und Harzen benutzt werden und wären die wichtigsten folgende:

- 1) Bleiacetat giebt keine Reaction.
- 2) Eisenchlorid färbt schwarz.

- 3) Ammoniakflüssigkeit giebt eine klare Mischung.
- 4) Natroncarbonat löst mit gelber Farbe.
- 5) Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine klare gelbe Mischung.
 - 6) Der Petroleumätherauszug ist intensiv gelb gefärbt.

Von allen anderen Harzen und Gummiharzen lässt sich Gummigutt schon durch die intensiv gelbe Färbung des Petroleumätherauszuges unterscheiden und ausserdem vom gelben Xanthorrhoeaharze, mit welchem leichter eine Verwechselung stattfinden könnte, durch das Verhalten gegen Bleiacetat.

XXV. **Euphorbium** stand mir in einer Probe aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes zur Verfügung und stimmte dieselbe mit der von Berg beschriebenen vollkommen überein. Sie enthielt ebenfalls Früchte und Stacheln etc beigemengt, die genau mit den von Berg beschriebenen übereinstimmen.

Bleiacetat bewirkte in dem alkoholischen Auszuge des Euphorbium einen starken Niederschlag, der nach dem Erwärmen bis zum Sieden nicht verschwand.

Eisenchlorid färbte den Auszug nur dunkler.

Ammoniakflüssigkeit gab eine trübe Mischung.

Der Aetherauszug mit Alkohol versetzt blieb klar.

Bromlösung gab mit dem Chloroformauszuge keine bemerkenswerthe Erscheinung.

Salzsäure-Alkohol färbte sich allmählig braun.

Conc. engl. Schwefelsäure löste mit gelbbrauner Farbe und gab diese Lösung beim Versetzen mit Alkohol eine braune trübe Mischung. Wasser, der Lösung des Euphorbium in conc. Schwefelsäure zugesetzt, bewirkte Ausscheidung von graubraun gefärbten Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich in Berührung mit dem Euphorbium gelb und blieb dieser Auszug beim Uebersättigen mit Essigsäure klar. Beim Kochen mit der Sodalösung wurde ein intensiv goldgelb gefärbter Auszug erhalten und verhielt sich dieser Auszug gegen Essigsäure, wie der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene.

Chlorkalklösung gab keine Reaction.

Umbelliferen, Zimmtsäure, Schwefel und Stickstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

Der Petroleumätherauszug war farblos und veränderte die violette Farbe der Jodlösung in braun unter Abscheidung von Flocken. Beim Verdunsten des Petroleumätherauszuges hinterblieb ein Rückstand, der aus lauter Krystallen*) bestand, diese schmolzen beim Erwärmen auf 120° C.

Der bei gewöhnlicher Temperatur hinterbliebene Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges verhielt sich zu Reagentien folgendermaassen:

Chloralreagens färbte allmählig schwach grünlich gelb, Schwefelsäure löste gelbbraun,

Fröhde's Reagens braun.

Die Menge des bei 120° C. getrockneten Rückstandes betrug $20,25^{\circ}/_{0}$ vom Gewichte der Drogue.

^{*)} Flückiger, Archiv der Pharmacie 1868. 2. Reihe. Bd. 134. p. 249.

Arch. d. Pharm. XI. Bds. 5. Hoft. 29

Anhang.

An das eben abgehandelte Euphorbium will ich noch das mir vorliegende von Prof. Henkel dem hiesigen pharmaceutischen Institute überlassene Harz der Euphorbia Tiracalli, aus Indien stammend, anschliessen. Die vorliegende Probe ist ein unregelmässig geformtes Stück von schwarzbrauner Farbe, mattglänzend, geruchlos und an den Kanten sehr wenig durchscheinend.

Alkohol nimmt aus diesem Harze nur geringe Mengen (auch beim Kochen) auf und färbt sich hierbei schwach gelblich.

Bleiacetat gab eine geringe Trübung, welche beim Kochen nicht verschwand.

Eisenchlorid gab keine Reaction.

Ammoniakflüssigkeit gab eine Ausscheidung.

Aether nahm grössere Mengen als der Alkohol aus dem Harze auf und wurden aus dieser Lösung nach Zusatz von Alkohol Flocken ausgeschieden.

Chloroform löste fast vollkommen.

Bromlösung wurde entfärbt.

Salzsäure-Alkohol zeigte dieselben Erscheinungen wie beim gewöhnlichen Euphorbium.

Conc. engl. Schwefelsäure löste auch hier mit gelbbrauner Farbe und gab diese Lösung mit Alkohol eine mehr rothbraun gefärbte trübe Mischung. Wasser fällte aus der Schwefelsäurelösung Harz in hellröthlichen Flocken.

Natroncarbonatlösung zeigte sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Kochen dieselben Erscheinungen, indem hierbei ein hellbraun gefärbter Auszug erhalten wurde, der beim Uebersättigen mit Essigsäure klar blieb.

Chlorkalklösung verhielt sich auch hier negativ. Ebenso konnten nicht nachgewiesen werden:

Stickstoff, Schwefel, Zimmtsäure und Umbelliferon.

Petroleumäther färbte sich gelblich und hinterliess beim Verdunsten einen hellgelb gefärbten amorphen Rückstand Jodlösung zeigte dieselbe Erscheinung wie beim gewöhnlichen Euphorbium.

Chloralreagens gab keine Reaction.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten gelbbraun.

Bei $120\,^{\circ}$ C. getrocknet betrug die Menge des von Petroleumäther Aufgenommenen $66,71\,^{\circ}/_{\circ}$ vom Gewichte der Drogue.

Das Harz der Euphorbia Tiracalli unterscheidet sich vom Euphorbium nicht allein durch seine physicalischen Eigenschaften, sondern auch durch die fast vollkommene Löslichkeit in Chloroform, das Verhalten gegen Natroncarbonatlösung, die geringe Trübung durch Bleiacetat, die Trübung des Aetherauszuges durch Alkohol und endlich durch die doppelt so grosse Menge des von Petroleumäther Gelösten, welches ausserdem amorph ist.

B. Monatsbericht.

Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs.

Fast ebenso alt wie der Begriff der Valenz sind die Streitfragen über den Stickstoff. Während sich die hervorragendsten Theoretiker als Anhänger der constanten Valenz erklärt haben, dient bei der weitaus grössten Zahl von Lehrbüchern die wechselnde Valenz als Grundlage. Charakteristisch für die Streitfrage ist, dass sie schliesslich immer in der Verschiedenheit der Auffassung des Salmiaks ihren Ausdruck finden kann und dass daher die Entscheidung darüber, ob der Salmiak

H NH⁸, HCl oder NHCl ist, gleichzeitig die H H

ganze Frage lösen würde. Neuerdings glaubten V. Meyer und Lecco beweisen zu können, dass nur die letztere Annahme, d. h. die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs möglich sei,

indem sie aus einer Reihe von Versuchen auf die Identität von Dimethyldiäthylammoniumjodür (aus Dimethylamin und Jodäthyl) und Diäthyldimethylammoniumjodür (aus Diäthylamin und Jodmethyl) schlossen. Lossen hat hiergegen bereits geltend gemacht, dass die gefundenen Thatsachen nicht hinreichen, die Identität der genannten Verbindungen zu begründen, und hat ferner auf die Möglichkeit hingewiesen, dass in Folge einer Atomwanderung im Molecul beiden Körpern dieselbe Constitution zukomme. Dann aber würde ihre Identität ohne Einfluss auf die Lösung der Streitfrage bleiben. A. Ladenberg und O. Struve haben zur Entscheidung der Frage eine Reihe von Versuchen in Angriff genommen, ausser der Wiederholung der von Meyer und Lecco veröffentlichten Angaben die Vergleichung der Ammoniumverbindungen, welche einerseits aus Triäthylamin und Benzylchlorid und andererseits aus Benzylamin durch Behandlung mit Jodäthyl entstehen können.

Triäthylamin verbindet sich direct mit Benzylchlorid, wenn beide Körper einige Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt werden, zu einer weissen krystallinischen Masse. Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich ein schönes Platinsalz aus von der Formel [N(C²H⁵)³C⁷H⁷Cl]². PtCl⁴. Wird das Triäthylbenzylammoniumchlorid der trocknen Destillation unterworfen, so spaltet es sich ganz glatt in Benzylchlorid und Triäthylamin. Durch Behandlung mit Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure lässt sich leicht eine Lösung von Triäthylbenzylammoniumjo-Beim Eindampfen auf dem Wasserbade tritt did darstellen. Benzyljodid auf; verdunstet man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, so hinterbleiben farblose Krystalle von Triäthylbenzylammoniumjodid. Diese Verbindung ist sehr leicht zersetzbar; wird die mit HJ angesäuerte Lösung der Destillation unterworfen, so entweicht Benzyljodid, während jodwasserstoffsaures Triäthylamin zurückbleibt:

 $N(C^2 H^5)^8 C^7 H^7 J + HJ + N(C^2 H^5)^8 HJ + C^7 H^7 J.$

Neben dieser Zersetzung erfolgt aber beim Erwärmen oder bei längerem Stehen mit HJ noch eine andere, die zur Bildung von Triäthylbenzylammoniumtrijodid in schwarzen glänzenden Prismen führt, die bei 87° ohne Zersetzung schmelzen und der Formel N (C² H⁵)³ C⁷ H⁷ J³ entsprechen.

II. Benzylamin wurde mit Jodäthyl mehrere Stunden auf 130° erhitzt. Man erhält ein krystallinisches Product, das aus einem Gemenge von Benzyltriäthylammoniumjodid neben den jodwasserstoffsauren Salzen von Benzyldiäthylamin und

Benzyläthylamin entsteht. Die Masse wurde zur Trennung mit KOH destillirt, wobei bei 209° constant reines Benzyldiäthylamin NC⁷ H⁷ (C² H⁵)² überging. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl ziemlich glatt Benzyltriäthylammoniumjodid. Werden wässrige Lösungen von Benzyltriäthylammoniumjodid mit HJ versetzt und auf dem Wasserbade verdampft, so entweicht kein Benzyljodid; auch wenn man seine Lösung mit verdünnter HJ der Destillation unterwirft, tritt keine Zersetzung ein.

Hierdurch ist ein prägnanter Unterschied des Benzyltriäthylammoniumjodid constatirt und dadurch also die Isomerie der 2 Verbindungen

 $N C^7 H^7 (C^2 H^5)^2 C^2 H^5 J$ und $N (C^2 H^5)^3 C^7 H^7 J$ nachgewiesen, folglich auch die Unrichtigkeit der von Meyer und Lecco gezogenen Schlüsse dargethan. (Ber. d. d. chem. Ges. X, 43.)

Stickstoffgewinnung.

Man stellt sich grössere Mengen von Stickstoff in der Regel auf die Weise dar, dass atmosphärische Luft über glühende Kupferspähne geleitet wird, wobei Kupferoxyd entsteht und Stickstoff allein weitergeht:

$$(2 N^2 + 0) + Cu = Cu O + 2 N^2$$
.

Dabei muss eine beträchtliche Kupfermenge erhitzt werden und die Reaction hört auf, sobald das Kupfer mit einer dicken Oxydschicht bedeckt ist.

Harcourt und Lupton beseitigten diesen Missstand, indem sie die atmosphärische Luft zuerst durch eine concentrirte wässerige Ammoniakflüssigkeit streichen liessen. Das auf diese Art beigemengte Ammoniak reducirt das gebildete Kupferoxyd alsbald wieder, die Operation kann bis zur Erschöpfung der Ammoniakquelle ununterbrochen fortgeführt werden und man erhält einen absolut reinen Stickstoff nach der Gleichung $3(2N^2 + O) + 2NH^3 = 3H^2O + 7N^2$. (The Chicago Pharmacist. Vol. IX. Nr. 6. pag. 169. June 1876.)

Stickstoffabsorption.

Berthelot hat durch zahlreiche mit Benzin, Terpenthinöl, Sumpfgas, Filtrirpapier und Dextrin angestellte Ver-

suche bewiesen, dass alle diese, somit wohl auch noch zahllose andere organische Körper im Stande sind, unter dem Einflusse von Electricitätsausströmungen, sogenannten dunkeln Entladungen, bei gewöhnlicher Temperatur bedeutende Stickstoffmengen aufzunehmen und zur directen, ohne Dazwischenkunft von Nitraten oder Ammoniak, stattfindenden Bildung complexer stickstoffhaltiger Körper zu benutzen. Dabei ist es gleichgültig, ob der gasförmige Stickstoff im reinen oder mit Sauerstoff gemengten Zustande dargeboten wird. fortwährend electrische Ausgleichungen zwischen der Erdoberfläche und den sie umgebenden Luftschichten stattfinden, so erblicken wir hier eine reiche Quelle der Bindung atmosphärischen Stickstoffs und der Entstehung verdichteter Stickstoffverbindungen von der Art der Humuskörper in jedem Moment und an jedem Punkte der Erdoberfläche. (Bulletin de la Soc. Chim. de Faris. Tome XXVI. No. 2. p. 58.). Dr. G. V.

Löslichkeit von Jod- und Brom-Ammonium in Aether beobachtete Wells und findet, dass Jod- und Brom-Ammonium in reinem Aether nicht unlöslich sind, und dass die Löslichkeit beträchtlich zunimmt, im Verhältniss des Alkoholgehalts im Aether. (American Journal of Pharmacy. Vol. XL VIII. 4. Sér. Vol. VI. 1876. pag. 491.). R.

Wirkung des Phosphors auf Jodate.

Die Leser des Archivs erinnern sich, dass der Behauptung Corne's, nicht Phosphor, sondern nur eine niedere Oxydationsstufe desselben vermöge jodsaure Salze zu zersetzen, Pollacci entschiedener Widerspruch entgegengesetzt wurde. Corne hält dem gegenüber seine frühere Behauptung aufrecht und zwar auf Grund von Versuchen, welchen man allerdings Beweiskraft nicht absprechen kann. So liess er z. B. in dem leeren Raum des Barometers eine Auflösung von jodsaurem Kali mit Stärkekleister und einem Stückchen Phosphor in Berührung, und zwar während eines ganzen Tages, ohne dass die geringste Bläuung, von ausgeschiedenem Jod und gebildeter Jodstärke herrührend, zu beobachten gewesen wäre, dagegen trat diese schon nach wenigen Minuten auf, als Corne einige Luftblasen zutreten liess. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. p. 216.). Dr. G. V.

Die Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze.

Die Salze der H³ PO³ sind bekanntlich dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen der Wasserstoff der Säure vielmals vollständig durch Metall ersetzt ist. Man nahm aber nach früheren Untersuchungen an, dass bezüglich der Menge des Wasserstoffs zwei Classen phosphorigsaurer Salze existirten. Nach Berzelius und H. Rose enthalten nemlich die Salze von Blei und Mangan gegen 1 Atom P ein Atom H, die von Barium, Strontium und Calcium aber zwei Atome H. Nach Wurtz gehören auch die Salze des Kupfers und der Alkalimetalle der ersten Classe an. C. Rammelsberg hat aber nunmehr nachgewiesen, dass obige Auffassung eine irrige ist, dass vielmehr alle phosphorigsauren Salze sich von folgendem Schema ableiten.

Phosphorige Säure = $HH^2 PO^3$.

Phosphorigsaure Salze = $\begin{cases}
HR^2 PO^3 \\
und \\
HR PO^3
\end{cases}$ Unterphosphorige Säure = $H^2 HPO^2$.

Unterphosphorigsaure Salze = $\begin{cases}
H^2 R PO^2 \\
und \\
H^4 R P^2 O^4
\end{cases}$ (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1577.).

Unterphosphorigsaure Salze.

Die Einführung der Hypophosphite in den Arzneischatz hat Patrouillard veranlasst, deren Reactionen und Erkennungsmethoden genauer zu beschreiben. Man erkennt die in Wasser löslichen Hypophosphite an ihrer, besonders beim Erwärmen thätigen reducirenden Kraft auf die Salze des Quecksilberoxyds und Silberoxyds. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisser, bisweilen durch metallisches Quecksilber schwach grau gefärbter Niederschlag. In Silbersalpeterlösung rufen sie einen dunkelbraunen Niederschlag von mit metallischem Silber gemengtem Silberphosphür hervor.

In einer Proberöhre erhitzt entwickeln die unterphosphorigsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, das im Innern der Röhre verbrennt und dabei an deren Wand einen orangegelben oder bräunlichen Körper absetzt. Concentrirte Salpetersäure bewirkt lebhaftes Aufbrausen unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe.

Bezüglich der Löslichkeit des Natriumhypophosphits sei gesagt, dass es in ungefähr 2 Theilen destillirten Wassers, sowie in 15 Thln. 90° Alkohols löslich ist. (Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Serie. Tome XXIII. pag. 445.)

Dr. E. H.

Phosphoroxychlorid.

Vor Kurzem wurde festgestellt, dass CO, obgleich es als ungesättigte Verbindung angesehen wird, nicht leicht sich mit dem Sauerstoff aus Ozon verbindet, um die gesättigte CO2 zu bilden; es war sogar unmöglich, Verhältnisse aufzufinden, unter denen diese Verbindung stattfindet. Ira Remsen studirte nun das Verhalten des Ozons gegen Phosphortrichlorid in der Hoffnung, so das Oxychlorid POCl³ zu erhalten. Schon Brodie hatte gezeigt, dass, wenn Sauerstoff durch siedendes PCl3 geleitet wird, eine theilweise Umwandlung in POCI³ stattfindet; und Michaelis zeigte später, dass diese Umwandlung sehr unvollständig ist, selbst wenn die Einwirkung 2-3 Tage dauerte. Der Versuch zeigte nun, dass bei der Einwirkung von Ozon die erwartete Umwandlung mit Leichtigkeit stattfindet. Zu Anfang der Operation war die Temperatur der Flüssigkeit 15°, stieg aber in kurzer Zeit auf 36º und blieb constant, so lange das Ozon in die Flüssigkeit geleitet wurde. Sobald die Einleitung aufhörte, fing das Quecksilber an zu sinken und kam allmählig auf die Zimmertemperatur zurück. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1872.)

Einige saure Ammoniumsulfate.

Schweitzer setzte Ammoniumsulfat verschiedenen Hitzgraden aus, merkte den Verlust und bestimmte, da er eine gewisse Regelmässigkeit beobachtete, die Schwefelsäure dieser Producte, aus welchen er wenigstens eine neue Verbindung von Ammonium und Schwefelsäure ableitet.

 $(NH^4)^2$ SO⁴ = Ammoniumsulfat, getrocknet bei 100° enthält 60,8514°/₀ Schwefelsäure, so dass es als rein betrachtet werden konnte.

Dieses Salz wurde mässig erhitzt, so dass es zuerst ruhig und ohne Aufbrausen die Hälfte seines Ammoniaks abgab. Stärker erhitzt, verlor es unter Aufschäumen 1/4 seines Ammoniaks und seiner Schwefelsäure, wurde bei einer Temperatur, welche etwas höher als der Siedepunkt des Hg ist, eine teigartige und schleimige Masse, welche unter Rothglühhitze lebhaft aufschäumt und in eine bewegliche Flüssigkeit übergeht.

Durch Abkühlen wurden aus beiden Zuständen krystallinische Massen erhalten, welche zäher aber weniger hart als saures schwefelsaures Kali, mit dem sie sonst Aehnlichkeit hatten, waren. Beide absorbirten nur langsam Wasser und hatten wenig Neigung Ammoniak aus trockner Luft aufzunehmen.

Wurde die teigartige Masse so lange erhitzt, bis sie kein Ammoniak mehr abgab, so enthielt sie 69,1746 % SO³ und wurde, als sie weitere 15 Minuten erhitzt keine Veränderung wahrnehmen liess, von dem Verf. für eine ständige Verbindung gehalten. Sie enthielt 69,4971 % SO³ und scheint nach folgender Gleichung entstanden zu sein

$$(NH4)2SO4 = NH4H . SO4 + NH3.$$

Wird dieses Ammoniumbisulfat stärker erhitzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und sich 3 g. verflüchtigt haben, so enthält es 72,5224 $^{9}/_{0}$ SO³, nach weiterem Erhitzen und Verflüchtigen von 3 g., 72,9536 $^{9}/_{0}$ SO³.

Verf. hält dieses Salz des geringen Unterschiedes wegen für eine noch saurere Ammoniumverbindung, nach der Formel

$$4 (NH4 H SO4) = (NH4)2 H4 (SO4)3 + SO2 + 2 H2 O + N2 + H4.$$

(The american Chemist. No. 74. August 1876. p. 42.)
Bl.

Der in Kohlenleuchtgas vorkommende S verbrennt zu SO³. HO.

Nach W. C. Young's Versuche verbrennt der im Leuchtgase vorkommende Schwefel nicht zu schwefeliger Säure, sondern zu Schwefelsäure, sobald hinreichender Wasserdampf vorhanden ist. (American Chemist. No 76. October 1876. p. 149.)

Bl.

Salze des Manganhyperoxydes.

Fremy theilt als Resultat seiner Versuche mit, dass es Salze giebt, die Manganhyperoxyd als Basis enthalten. Durch seine Versuche wurde festgestellt, dass das Mangansalz, das der Schwefelsäure eine rosarothe Farbe verleiht, nicht eine bestimmte Oxydationsstufe des Mangans als Basis enthält, wie das früher angenommen wurde, dass vielmehr in diesem Salze das Monoxyd und das Peroxyd des Mangans von Schwefelsäure gebunden seien.

Dass man es nicht etwa mit der Zwischenstufe, dem Sesquioxyd, zu thun habe, bewies Fremy dadurch, dass er aus dem Niederschlag der Oxyde durch Ammoniak das Monoxyd unter Zurücklassung des Peroxyds ausziehen konnte, was bei dem Sesquioxyd nicht gelingt. Fremy liefert durch diese Thatsache den Beweis, dass die Zahl der Oxyde mit bald sauren, bald basischen Eigenschaften doch grösser ist, als man es annahm. (Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Serie. XXIV. Tome. pag. 5.). Dr. E. H.

Darstellung von Eisensulfür.

Mehu schlägt angesichts des, wie es scheint in Frankreich ziemlich hohen Preises des Schwefeleisens vor, dasselbe nicht mehr wie bisher durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel, sondern von dem wohlfeilen Schwefelkies mit Eisen zu bereiten. Ein so dargestelltes (FeS 2 + Fe = 2 FeS) Präparat zeigte sich überdies sehr geeignet zur Schwefelwasserstoffentwickelung. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXIV. pag. 233.). Dr. G. V.

Eisenjodid.

Die längst ausgesprochene Vermuthung der Existenz eines dem Chlorid analog zusammengesetzten Jodids des Eisens hat ihre experimentelle Bestätigung gefunden. R. Rother hat diese Verbindung auf der Ausstellung in Philadelphia in langen, schwarzen, sternförmig gruppirten Krystallen aufgestellt. Dieselben wurden dargestellt durch Einwirkung von Eisen auf eine starke alkoholische Jodlösung; zu der dabei entstandenen grünlichen Lösung von Eisenjodür wurde eine entsprechende weitere Jodmenge gebracht, wobei eine neue Er-

wärmung eintrat und eine gelbrothe Lösung von Eisenjodid entstand, aus welcher durch Verdunstung und Kälte die erwähnten Krystalle gewonnen wurden. Sie sind zerfliesslich, lösen sich in Alkohol leicht zu einer gelbrothen, nicht nach Jod riechenden Flüssigkeit, wurden aber durch Wasser sofort in Eisenjodür und freies Jod zersetzt. (The Chicago Pharmacist. Vol. IX. No. 6 pag. 172. June 1876.). Dr. G. V.

Herstellung reiner Nickelsalze.

Terreil gewinnt aus dem gewöhnlichen Nickel reines Sulfat, indem er das unreine Metall in Königswasser aufnimmt, durch metallisches Eisen das Kupfer ausfällt, durch Chlor oder Salpetersäure alles Eisen in Oxyd verwandelt, durch Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure die Salpetersäure und Salzsäure verjagt, endlich das Eisen mit kohlensaurem Baryt ausfällt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft, welche nun Anschüsse von chemisch reinem Nickelsulfat liefert. (The Chicago Pharmacist. Vol. IX. No. 10. pag. 311.). Dr G. V.

Reindarstellung von Wismuth.

Die Darstellung des Wismuths im Zustande völliger Reinheit bietet grosse Schwierigkeiten, da hauptsächlich zwei das Wismuth stets begleitende Metalle, Silber und Eisen, demselben hartnäckig anhaften. Thürach hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um dem fühlbaren Mangel einer besonders für das Arbeiten in Laboratorien in kleinerem Maassstabe tauglichen Methode abzuhelfen. Die älteste Methode der Darstellung eines reinen Wismuths dürfte wohl die von Quesneville sein, welcher empfahl, das rohe Wismuth so lange mit KNO3 zu schmelzen, als eine herausgenommene Probe sich noch roth, violett oder indigblau färbt. Sobald die Probe grün oder goldgelb erscheint und diese Färbung auch nach dem Erkalten beibehält, sei das Wismuth rein. Nach den Versuchen Thürachs lässt sich nach dem Quesneville'schen Verfahren allerdings leicht reines Bi gewinnen, aber nicht ohne beträchtlichen Verlust an Bi, das gleichfalls oxydirt wird und in die Schlacke eingeht. An demselben Fehler leiden die Methoden von Muspratt, der Schmelzen des Metalls mit 1/16 seines Gewichts KNO³ und Boraxglas im Graphittiegel oder auch Schmelzen mit KNO3 und NaCl empfiehlt. Auch

die Herapath'sche Methode, wonach man völlig reines Bi erhalten soll, wenn man das unreine Metall in HNO³ löst, mit H²O fällt, den Niederschlag mit Na HO auskocht, um Arsen und Thallium zu entfernen, das ausgewaschene Oxyd von neuem in HNO³ löst, wieder mit H²O fällt und nun den Niederschlag mit Kohle im Kohlentiegel reducirt, gab kein gutes Resultat; ein eisenfreies Wismuth war auf diese Art nicht zu gewinnen, Fe²O³ fällt stets mit dem Wismuth nieder.

Als vorzügliche Methode empfiehlt Thürach, das unreine Bi eine Viertelstunde lang unter einer Decke von chlorsaurem Kali, dem sehr wenig Na² CO³, etwa 2—5%, zugesetzt ist, zu schmelzen, wodurch reines, absolut eisenfreies Wismuth ohne Verlust an Metall gewonnen wird.

Als sehr einfaches und sicheres Trennungsmittel von Eisen und Wismuth erwies sich Oxalsäure. Setzt man zu einer schwach sauren Wismuthnitratlösung eine gesättigte Lösung von Oxalsäure, so entsteht sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag von Wismuthoxalat $\mathrm{Bi}^2 (\mathrm{C}^2 \mathrm{O}^4)^3 + 15 \mathrm{H}^2\mathrm{O}$. Man erhält auch aus eisenhaltigen Lösungen sogleich ein eisenfreies Präparat, doch muss man einen allzugrossen Ueberschuss von Oxalsäure vermeiden, weil sich darin das Wismuthoxalat merklich löst, und man darf den Niederschlag nicht lange mit viel $\mathrm{H}^2\mathrm{O}$ stehen lassen, da er sonst in Bismuthyloxalat $(\mathrm{Bi}\,\mathrm{O})^2\,\mathrm{C}^2\,\mathrm{O}^4$ übergeht, und sich diesem wieder Eisenoxydhydrat beimengt. Beim Glühen des Wismuthoxalats im Porzellantiegel zersetzt es sich in Kohlensäure und metallisches Wismuth: $\mathrm{Bi}^2\,(\mathrm{C}^2\,\mathrm{O}^4)^3 = 6\,\mathrm{CO}^2 + \mathrm{Bi}^2$.

Die Trennung des Wismuths von kleinen Mengen Silber, wie sie im käuflichen Wismuth enthalten zu sein pflegen, gelang Verfasser nicht vollständig. Silberhaltiges Bi²O³ löst sich in HNO³ ohne Rückstand, und aus der salpetersauren Lösung fällt HCl die geringe Silbermenge nicht.

Digerirt man aus Wismuthchlorid dargestelltes Wismuthhydroxyd, in dem alles Silber als Ag Cl enthalten sein muss, mit überschüssigem H³N, so geht zwar etwas Ag Cl in Lösung, aber das rückständige Wismuthhydroxyd bleibt stets silberhaltig.

Glüht man Ag Cl haltiges Bi² O³ längere Zeit und behandelt es dann mit HNO³, so bleibt wohl eine geringe Menge Ag Cl ungelöst, allein auch die Lösung nimmt Silber auf. (Journ. f. pract. Chem. 14, 309.)

Zur Metallurgie des Silbers.

Aus Bolivia importirte Silbererze, welche neben den Schwefelverbindungen des Silbers und Antimons noch Eisen, Zink, Wismuth, Blei, Arsen, Kupfer, Chlor und Gangart in variabeln Quantitäten enthalten, lassen sich nur sehr schwer auf trockenem Wege verarbeiten. Dieselben werden jetzt nach Guyard in der Weise verarbeitet, dass man das zerkleinerte Erz mit seinem vier- bis fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure etwa zwölf Stunden lang erhitzt, wobei massenhaft schwefelige Säure entweicht, auch Schwefel sublimirt, während die Mehrzahl der vorhandenen Metalle in Sulfate übergeht, von denen die meisten nun durch Wasser ausge-Aus dieser Lösung fällt man durch Eisen zogen werden. das Silber metallisch und erhält es durch einmaliges Schmelzen schon ziemlich rein. Ein Gehalt an Antimon lässt sich bei der leichten Oxydirbarkeit dieses Körpers leicht genug entfernen. (Bull. de la Soc. Chim. de Paris. Vol. XX VI. Dr. G. V. No. 1. pag. 6.)

Gewinnung des Silbers aus Cyansilberlösungen und Reduction von Chlorsilber.

Es sind mehrfache Methoden angegeben, um aus Cyansilberlösungen, die längere Zeit zur galvanischen Versilberung dienten und fast unbrauchbar wurden, das Silber wieder zu gewinnen.

E. von Bibra empfiehlt folgendes Verfahren. Er behandelt die Lösung mit H²SO⁴. Der erhaltene Niederschlag enthält alles Silber, wohl als Ag Cy, aber auch noch Kupfer, Zink und Eisen. Der Niederschlag wird geglüht (ziemlich stark) und dann kurze Zeit mit HNO³ digerirt. In der so erhaltenen Lösung befinden sich neben Silber Kupfer und Zink, und durch HCl wird vollständig reines Ag Cl erhalten. Unlöslich in HNO³ ist ein geringer schwarzer Rückstand. Derselbe enthält Kohle, das bekannte schwer lösliche Eisenoxyd und sehr geringe Mengen von Silber, die durch Ammoniak ausgezogen werden können. —

Von den verschiedenen Reductionsmethoden des Chlorsilbers versuchte Verfasser das Verfahren von Scurati (B. ch. Ges. 1874. S. 361.), welcher frisch gefälltes Ag Cl mit frisch dargestelltem Natriumhydrosulfid erwärmt. Ein Volum Ag Cl wurde mit 3 Volum Na HS gemengt, mit H²O übergossen

und eine Stunde gekocht. Der abfiltrirte, die ganze Masse Silber enthaltende, schwarze Rückstand gab nach gutem Abwaschen und Glühen eine weisse, metallisch glänzende Masse, die bei der Behandlung mit HNO³ eine Lösung von reinem Silbernitrat gab. Das Verfahren ist also gut.

Ebenfalls befriedigende Resultate gab das vor einigen Jahren von Mierzinski publicirte Verfahren durch Kochen von Ag Cl mit Kalilauge von 1,25 spec. Gew. und zeitweisem Zusatze von geringen Mengen Glycerin. Das gut gewaschene, graue Silberpulver hinterlässt bei der Behandlung mit HNO³ nur Spuren von Ag Cl. (Journ. f. pract. Chem. Bd.,14, S 185.)

Verhalten des Palladiums in der Alkoholflamme.

F. Woehler berichtet: Schon vor 50 Jahren machte derselbe die Beobachtung, dass Palladium sowohl in der Form von Schwamm als von blankem Blech in der Alkoholflamme berusst und nach und nach mit einer dicken Lage von Kohle bedeckt wird. Ein Stückchen Palladiumschwamm schwillt dabei zu dem mehrfachen seines Volums auf, indem sich blumenkohlförmige Verzweigungen von abgeschiedener Kohle darauf bilden. Woehler nahm damals an dass dieses Verhalten auf einer besonderen Affinität des Palladiums zum Kohlenstoff beruhe; jedoch nachdem die merkwürdigen Beobachtungen von Graham über das Verhalten dieses Metalls zum Wasserstoff bekannt geworden sind, lag die Vermuthung näher, dass diese Eigenschaft mit seiner Durchdringbarkeit durch Wasserstoff und seinem Vermögen, das viele Hundertfache seines Volums Wasserstoffgas aufnehmen zu können, im Zusammenhange stehe. Das Verhalten des Metalls zum Aethylengas schien hierüber Aufschluss geben zu können. Ueber 6 Gramm vollkommen reines Palladium wurde bei 100° stundenlang ein langsamer Strom von reinem trocknen Aethylen geleitet. Weder bei dieser noch bei höheren, unter der Glühhitze liegenden Temperaturen fand eine Einwirkung statt. Erst als das Glasrohr zum Glühen kam, wurde Kohle abgeschieden unter Freiwerden von Wasserstoffgas, jedoch schon bei einer Temperatur, die, wie ein Gegenversuch zeigte, nicht so hoch war, um für sich das Gas zersetzen zu können. Auf Sumpfgas war das Palladium ohne alle Wirkung.

Aus diesem Versuche geht also hervor, dass das Palladium Aethylengas oder die Gase der Alkoholflamme nicht aufnimmt; dass es aber aus diesen Gasen die Abscheidung von Kohle bewirkt bei einer Temperatur, bei welcher Aethylen für sich nicht zersetzt wird. Nach Woehler kann man dies Verhalten vielleicht durch die Annahme erklären, es finde wirklich, unter Abscheidung von Kohle, vorübergehend eine Aufnahme von Wasserstoff, ein continuirlicher Bindungsund Trennungs-Vorgang statt.

Es könnte dafür der Umstand sprechen, dass blankes Palladiumblech, nachdem es der Wirkung der Alkohol- oder Aethylenflamme ausgesetzt war, gänzlich seinen Glanz und seine Geschmeidigkeit verloren hat. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1713.).

Siliciumplatin.

Die Resultate einer Reihe von Boussingault angestellter Versuche über das Verhalten der Platinmetalle zu Kohle und Silicium bei hohen Temperaturen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

Platin, Palladium, Iridium und Ruthenium mit Kohle zur Rothgluth erhitzt, gehen keinerlei Verbindung mit dem Kohlenstoff ein. In sehr hohen Temperaturen kann die Kieselsäure durch Kohlenstoff reducirt werden. In einer zur Weissgluth erhitzten Mischung von Kohle und Kieselsäure, in welche man Platin bringt oder durch welche man einen Chlorstrom leitet, übt weder Platin noch Chlor einen die Reduction der Kieselsäure durch die Kohle begünstigenden Einfluss aus; ihre Wirkung beschränkt sich vielmehr darauf, sich mit dem durch die Wirkung des Kohlenstoffs in Freiheit gesetzten Silicium zu verbinden.

In einem hohen Temperaturen ausgesetzten Gemenge von Kieselsäure und Kohle findet man, nachdem dasselbe unter Luftabschluss erkaltet ist, kein freies Silicium, indem dieses während des Glühens sich mit den dabei entweichenden Gasen, unter welchen Kohlenoxyd vorherrscht, entfernt hat. Der Beweis hierfür kann durch ein Platinblech erbracht werden, über welches man jene entweichenden Gase streichen lässt, wobei das Platin das Silicium in Form von Siliciumplatin zurückhält. (Annales de Chimie et de Physique, V. Serie. Tome VIII. pag. 145.).

Osminm.

Dieser Körper, der in dem amorphen Zustande, wie er seither nur bekannt war, wenig Interesse bot, wurde von Sainte-Claire Deville und H. Debray in krystallisirtem Zustande erhalten, indem sie den Dampf von Osmiumsäure durch eine rothglühende Porzellanröhre leiteten, deren innere Wandung künstlich mit einer sehr dichten Kohle bedeckt war. Es setzt sich dabei das durch die heisse Kohle reducirte Osmium in zu einer förmlichen Röhre zusammenhängenden Krystallen ab, die die grösste bekannte Dichtigkeit, nämlich die von 22,477, besitzen. Eine andere Methode, krystallisirtes Osmium herzustellen, ist folgende: Man löst das pulverförmige amorphe Osmium in der 3 bis 4 fachen Menge Zinn in einem sehr stark erhitzten Kohletiegel auf und entfernt aus der zusammengeschmolzenen und wieder erkalteten Masse das überschüssige Zinn durch Auskochen mit Salzsäure, wobei Krystalle von Osmium zurückbleiben. (Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Sér. Tom. XXIV. p. 37.). Dr. E. H.

Amalgamirung des Eisens und einiger anderer Metalle.

Cassamajor hielt einen Vortrag in der americ. chem. Gesellsch., besprach unter andern das Verfahren von Cailletet und gab folgendes einfaches und billiges Verfahren an, Eisen und einige andere Metalle zu amalgamiren.

In einem Becherglas übergiesse Quecksilber mit angesäuertem Wasser und lege das zu amalgamirende Eisen nebst einem Zinkstab hinein. Es entsteht sofort eine lebhafte Wasserstoffentwickelung, das Eisen überzieht sich mit Quecksilber und sinkt in dasselbe ein. Ohne Zinkzusatz tritt wohl eine schwache H-Entwickelung auf der Oberfläche des Eisens auf, aber eine Amalgamirung desselben ist selbst nach 24 Stunden nicht wahrzunehmen. Der Verbrauch an Zink ist sehr gering; denn es wird nur dann angegriffen, wenn das Eisen oder irgend ein anderes, mehr negativ electrisches Metall als Zink, mit dem Zinkamalgam und der Säure in Berührung gebracht wurde.

Das Eisen wird auf diese Weise nicht oberflächlich mit Quecksilber überzogen, sondern von demselben so durchdrungen, dass seine chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert sind. Wird reines weiches Eisen genommen, so ist kaum eine Abnahme seiner Zähigkeit noch die Amalgamirung wahrzunehmen; hart angelassener Stahl zeigte dahingegen eine grosse Brüchigkeit. Obgleich in beiden das Hgtief in das Eisen eingedrungen, ist der Quecksilbergehalt ein ausserordentlich geringer.

Wie amalgamirtes Zink von Säuren nicht so angegriffen wird wie Zink, welches frei von Quecksilber ist; wie ein amalgamirtes Zinkstück, wenn es mit einem nicht amalgamirten Zinkstück vereinigt wird, die positive Platte in einem voltaischen Paar wird, so zeigt das Eisenamalgam, wenn auch im geringeren Grade, dieselben Eigenschaften.

Andere Metalle wie Pt, Pd, Al, Ni und Co, welche einen sehr hohen Schmelzpunkt haben und sich mit Hg nur schwierig amalgamiren, gaben auf diese Weise mit Hg Amalgam. Das Aluminiumamalgam hat nur das Eigenthümliche, dass, wenn es herausgenommen und getrocknet wird, sehr heiss wird, so dass das Hg zu kochen scheint, und Al bleibt mit einem kreideartigen Ueberzuge zurück. Wird dieser entfernt, so ist seine Amalgamirung nicht wahrzunehmen. (The american Chemist. No. 72. Juni 1876. pag. 452.)

Krystallisirtes Schwefelquecksilber.

Den mit grosser Genauigkeit von Mehu in dieser Richtung angestellten Versuchen entnehmen wir Folgendes. man krystallisirtes Einfachschwefelnatrium, Seifensiederlauge und Schwefelquecksilber, gleichgültig ob in der rothen oder schwarzen Modification, auf einander einwirken, so erhält man eine Auflösung von Schwefelalkali, Schwefelquecksilber, die auf Zusatz von Säuren das Schwefelquecksilber als schwarzes amorphes Pulver fallen lässt. Mehu liess eine solche Lösung in einer Porzellanschaale an der offenen Luft mehrere Monate Die Kohlensäure der Luft zersetzte während lang stehen. dieser Zeit sehr langsam und allmählig das gesammte Schwefelalkali unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Ausscheidung von Natriumcarbonat in schönen grossen Krystallen. Durch den Umstand, dass das Schwefelquecksilber bei dem beschriebenen Versuch seiner Lösungsbedingung, des Schwefelalkalis, nur sehr langsam verlustig geworden ist, geschah es, dass seine Ausscheidung nicht, wie dies bei der raschen Zersetzung durch eine Säure der Fall ist, in amorphem Zustande stattfand, dass es sich vielmehr gleichen

466 Titanverbindungen. - Sulfüre d. Arsens u. deren Verbindungen.

Schrittes mit den Sodakrystallen in, wenn auch nur kleinen, Krystallen absetzte.

In den chemischen Eigenschaften stimmt dieses krystallisirte Schwefelquecksilber mit dem gefällten Sulfür und dem sublimirten Zinnober überein, seine Krystallform ist die der in der Natur gefundenen Zinnoberkrystalle, d. h. nach dem Quarztypus geformte hexagonale Prismen.

Zu einem genaueren Studium der physikalischen Eigenschaften der Krystalle hat Mehu bis jetzt noch nicht hinreichend grosse Exemplare erhalten. Ebenso lässt Mehu die Frage über die Constitution der Verbindung von Schwefelquecksilber und Schwefelalkali deren leichten Zersetzbarkeit wegen noch offen. (Journal de Pharm. et de Chimie. IV. Série. Tom. XXIII. pag. 423.)

Dr. E. H.

Titanverbindungen.

Friedel und Guérin veröffentlichen eine längere Abhandlung über Titanverbindungen. Sie reihen dieselben sämmtlich in die 3 wohldefinirten Typen der Chlorverbindungen Ti Cl⁴, Ti² Cl⁶, Ti Cl² ein und beschreiben speciell des Dichlorid Ti Cl², das Oxychlorür Ti² O² Cl², das Sesquioxyd Ti² O³, sowie eine Stickstoffverbindung des Titans Ti² N², welche sämmtlich bis dato noch nicht dargestellt gewesen sein sollen. Ferner machen sie auf die bemerkenswerthe Analogie aufmerksam, die zwischen den Titanverbindungen des 2. Typus und den correspondirenden Eisenverbindungen besteht. (Annales de Chimie et de Physique V. Série. Tom. VIII. pag. 24.) Dr. E. H.

Sulfüre des Arsens und deren Verbindungen.

Arsenpentasulfid As 2 S 5 . Da H 2 S nicht sogleich eine Lösung von As 2 O 5 fällt, wie es bei As 2 O 3 der Fall ist, war man früher der Ansicht, es bestände keine As 2 O 5 entsprechende Schwefelverbindung, so Berzelius, der den Niederschlag als mechanische Mengung von As 2 S 3 +S 2 erklärte. Pfaff suchte diese Ansicht zu widerlegen, es wurde aber später von Wackenroder und Ludwig die Berzelius'sche Ansicht bestätigt und von H. Rose folgendes Reactionsschema festgestellt:

 $As^2 O^5 + 2 H^2 S = As^2 O^5 + 3 H^2 O + 2 S;$ $As^2 O^8 + 3 H^2 S = 3 H^2 O + As^2 S^5.$ Fuchs fand endlich, dass man durch Zerlegung des dem Schlippe'schen Salze entsprechenden Salzes Na³ As S⁴ mit Salzsäure wirklich Arsenpentasulfid erhält, da Schwefelkohlenstoff demselben nichts entzieht.

 $2 \text{ Na}^3 \text{ As } \text{S}^4 + 6 \text{ HCl} = 6 \text{ Na Cl} + 3 \text{ H}^2 \text{S} + \text{As}^2 \text{S}^5$.

L. F. Nilson stellte das Pentasulfid auf dieselbe Weise dar. Das erhaltene As² S⁵ war bedeutend heller, als As² S⁵, beinahe schwefelgelb. Nach vollständigem Auswaschen, wobei das Wasser wie von Schwefel opalisirte, und Trocknen löste es sich unvollständig in Salmiakgeist. Bei einem Versuche über seine Löslichkeit in Alkalicarbonat erhielt Verfasser unter Entwicklung von CO² und H²S eine tiefbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten unter Fällung von Schwefel hellgelb wurde und endlich schied sich, nachdem sich Schwesel unaushörlich abgesetzt hatte, ein krystallisirtes Salz ab, welches mit HCl schweflige Säure entwickelte und ein gelbes Präcipitat fällte. Diese Erscheinungen können nur dadurch erklärt werden, dass das Sulfid freien Schwefel enthielt, welcher zur Bildung von Kaliumsupersulfuret Veranlassung gab. Aus der weiteren Untersuchung schliesst der Verfasser, dass bei obiger Zersetzung ein Sulfhydrat 3 H2S. As 2S5 abgeschieden wird, welches theils beim Waschen mit lufthaltigem Wasser und theils bei der Berührung mit der Luft eine Mischung von 3 S + As 2 S 5 gegeben hat. Diese Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Arsenpentasulfid würde dem bekannten Schwefelkohlenstoffsulfhydrat entsprechen. Um ein völlig reines Arsenpentasulfid zu erhalten, musste eine verdünnte Lösung von Natriumsulfarseniat kochend durch HCl zerlegt und die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt werden, da das As² S⁵ sehr hartnäckig etwas H²S zurückbehält. Das so erhaltene Pentasulfid zeigte sich wasserhaltig, bis zum constanten Gewicht über H²SO⁴ getrocknet entsprach es der Zusammensetzung As 2 S⁵ + H² O. Hieraus geht hervor, dass das Arsenpentasulfid, welches ursprünglich als Sulfhydrat aus Na⁸ As S⁴ gefällt wird, bei andauerndem Kochen den Schwefelwasserstoff verliert, aber statt dessen H2O aufnimmt und damit ein Hydrat bildet, wie dies auch mit etlichen anderen Schwefelmetallen z. B. Zn S. H² O der Fall ist.

Das wasserhaltige Arsenpentasulfid kann vom Wasser durch Trocknen bei + 90 — 95° befreit werden, welche Temperatur die Schwefelverbindung ohne Veränderung verträgt. —

Salze von As2 S5:

Kaliumsulfarseniat K⁸ As S⁴ + H² O bildet lange vierseitige, leicht zerfliessliche Prismen.

Natriumsulfarseniat (Na³ As S⁴)² + 15 H² O krystallisirt schön in grossen, gelben, monoklinischen Prismen.

Bariumsulfarseniatarsenit 3 Ba S. As² S⁵ + 2 Ba S. As² S⁸ + 8 H² O. Eine concentrirte Lösung von Baryumsulfhydrat setzt bei Sättigung mit As² S⁵ sogleich eine Fällung von sehr grossen, schwer löslichen, schwach gelblichen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen ab, die nach der Analyse obige Zusammensetzung haben. Ein analoges Salz giebt Strontiumsulfhydrat.

Die angeblichen Schwefelverbindungen des Arsens: Berzelius As ² S¹⁸ und Kühu's As ² S¹⁰ erklärt Nilson für Gemenge von Arsenpentasulfid mit Schwefel, ferner das sogenannte schwarze Schwefelarsen As ¹² S für eine zufällige Mischung von Schwefelarsen und Arsen. Es existiren keine anderen Schwefelverbindungen des Arsens, als As ² S², As ² S³ und As ² S⁵. (Kolbe's Journ. f. pract. Chem. Bd. 14. S. 145.) C. J.

Borsäure nachzuweisen.

Um Borsäure in den verschiedenen Boraten nachzuweisen, wo oft selbst die anderen bekannten Methoden negative Resultate geben, empfiehlt Malvern W. Iles folgendes Verfahren.

Das zu untersuchende Mineral calcinire, reibe es fein und befeuchte das Pulver mit Schwefelsäure. Die Säure treibe durch Erhitzen wieder aus und befeuchte es alsdann mit Glycerin. Vor dem Löthrohr langsam erhitzt, verbrennt das Glycerin mit einer sehr schwachen blauen Farbe, welche recht bald in's Grüne übergeht und dann die Gegenwart von Borsäure beweist.

Nach Verf. Versuchen geben die verschiedenen Borate, wie sie in der Natur vorkommen, mehr oder weniger intensiv diese Reaction, und besonders Nickel, Cobalt, Cadmium, Kalk, Silber und Bleiborate am schärfsten.

Das Spectroskop zeigt ein schönes Borspectrum, wenn Borsäure oder irgend ein Borat mit Glycerin befeuchtet und langsam in einer Bunsenflamme erhitzt wird. Die flüchtige Borverbindung, welche ausgetrieben wird, färbt oft für eine kurze Zeit die ganze Flammenlänge. Es wurden 4 deutliche grüne Streifen wahrgenommen. Wenn auch Kupfer und Baryum die Eigenschaft haben, die Flamme grün zu färben und Salze dieser beiden Metalle, besonders die Chloride mehr oder

weniger diese Probe zweiselhaft machen würden, so muss man doch wissen, dass diese Metalle mit Borsäure gebunden, in der Natur noch nicht gefunden worden sind. Ist Baryum mit Borsäure künstlich vereinigt, so wird durch das vorherige Beseuchten mit Schweselsäure unlöslicher schweselsaurer Baryt gebildet, welcher der Glycerinprobe nicht im geringsten schaden wird.

Das Glycerin scheint mit dem Bor eine flüchtige Verbindung einzugehen, welche mit grüner Flamme brennt. (The american Chemist. No. 70. Apr. 1876. p. 361.) Bl.

Phosphorbestimmung.

Die Angabe Boussingault's, dass Phosphor besser und genauer direct als Phosphormolybdat bestimmt, die Wiederauflösung dieses und seine Umwandlung in phosphorsaure Ammoniakmagnesia aber füglich entbehrt werden könne, wird von Champion und Pellet mit dem Zusatze bestätigt, dass die richtige Concentration und Temperatur der zum Ausfällen des Phosphormolybdats benutzten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak von grosser Wichtigkeit sei. Auch die auf Phosphorsäure zu untersuchende Flüssigkeit soll möglichst concentrirt ihre Mischung mit dem Reagens schnell auf 70 bis 80° erhitzt und dann rasch ein Ueberschuss von Salpetersäure zugesetzt werden, worauf die Bildung des Niederschlags noch durch kräftiges Schütteln zu unterstützen ist. (Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVII. No. 1. Dr. G. V. pag. 6.)

Alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate.

Maly hat gefunden, dass, wenn eine Lösung von freier Phosphorsäure oder eines sauren phosphorsauren Alkalis mit einer gemessenen Menge ¹/₂ Normal-Aetznatron übersättigt und darauf sämmtliche Phosphorsäure durch Zusatz von Chlorbarium als dreibasisches Barytphosphat gefällt wird, sich mit einer titrirten Säure (unter Anwendung eines Tropfens Corallin als Indicator) der Natronüberschuss bestimmen und daraus die freie Phosphorsäure berechnen lässt.

Zu diesem Zwecke misst man die zu analysirende, nicht zu concentrirte Phosphatlösung in einem Kolben, lässt eine abgemessene Menge 1/2 oder 1/4 Normal-Natronlösung zufliessen. färbt mit einem Tropfen Corallin, fügt eine beliebige Menge Chlorbaryum hinzu, erhitzt und titrirt mit 1/4 oder 1/2 Normal-Die Flüssigkeit muss (namentlich zuletzt) Salzsäure zurück. heiss gehalten werden. Der in ihr schwimmende phosphorsaure Baryt stört die Titrirung nicht und lässt die Farbe deutlich erkennen. Corallin ist hierbei empfindlicher als Lack-Ein Tropfen davon genügt, um die alkalische Flüssigkeit stark rosenroth zu färben. Ist der Neutralisationspunkt nahe, so wird die Masse weiss wie Milch, da eine kleine Menge Corallin, die in alkalischer Lösung noch stark rosenroth erscheint, am neutralen Punkte kaum mehr gefärbt ist, und durch den phosphorsauren Baryt verdeckt wird. Man kocht nun auf, wobei gewöhnlich noch einmal eine rosa Färbung eintritt, die man wieder durch ein paar Tropfen Säure verschwinden macht und dann wieder aufkocht. Man kann deshalb auch bei der ersten Titrirung nicht leicht zu viel Säure erhalten. Erscheint nach einigen Minuten Kochen die Mischung milchweiss oder höchstens gelblich, nicht aber rosa, so ist die Neutralisation erreicht. Zieht man nun die der verbrauchten Säuremenge entsprechende des Aetznatrons von dessen angewandter Menge ab, so ergiebt die Differenz diejenige Natronmenge, welche zur Bildung von Na⁸ PO⁴ erforderlich war, und sonach lässt sich daraus die Menge der freien Phosphorsäure berechnen. Titrirt man freie Phosphorsäure, so verbraucht man in dieser Weise in der That auf jedes Aequivalent derselben 3 Aequivalente Natron.

Die Beleganalysen des Verfassers mit Na² HPO⁴ und freier Phosphorsäure in verschiedenen Verdünnungen ergeim Allgemeinen ziemlich gute Resultate, allerdings kommen auch Differenzen von ca. 2% vor, jedoch selten; die meisten Zahlen ergeben eine Zuverlässigkeit auf nicht ganz 1%. Das dreibasische phosphorsaure Natron soll sich, wie der Verfasser selbst angiebt, vergleichsweise am ungünstigsten bei dieser Methode titriren lassen. Ob das Verfahren auch zur Untersuchung der sauren Kalkphosphate, wie solche zu Düngzwecken verwandt werden, geeignet ist, beschreibt der Verfasser nicht, jedoch würde dies voraussetzen, dass das dreibasische Kalkphosphat, welches bei dieser Methode (natürlich mit Hinweglassung des Chlorbaryumzusatzes) gebildet würde, sich entsprechend dem Barytphosphat bei der Titrirung ver-Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dass diese einfache Methode, wenn sie auch auf das Kalkphosphat ausgedehnt werden könnte, für die technische Analyse des letzteren recht bequem zu nennen wäre; nur möchte eine noch etwas grössere Genauigkeit selbst dabei erwünscht sein. Nicht unerwähnt wollen wir lassen, dass nach Mohr sich das Natron im phosphorsauren Salz bei Anwendung von Cochenille-Tinctur als Indicator ebenso durch Salzsäure titriren lässt, als wäre gar keine Phosphorsäure vorhanden. In dessen interessanter Arbeit über anomale Zersetzungen durch Kohlensäure (Liebigs Annalen d. Chemie 185. Bd. S. 286) ist davon auch die Rede. (Fresenius Zeitschrift f. anal. Chemie. 14. Jahrgang. 4. Hft. S. 417.)

Arsenbestimmungen.

A. Gautier hat über die verschiedenen gebräuchlichen und empfohlenen Methoden zur Nachweisung und quantitativen Bestimmung des Arsens in gerichtlichen Fällen vergleichende Versuche angestellt und dabei besonders auch die Frage ventilirt, ob es gerechtfertigt erscheine, den Marsh'schen Apparat durch die von Fresenius und v. Babo vorgeschlagene Reduction der Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen des Arsens mittelst Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom zu ersetzen, eine Frage, welche schliesslich mit Entschiedenheit im negativen Sinne beantwortet wird. (Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome VIII. p. 384.)

Dr. G. V.

Alkalimetrische Bestimmung der Magnesia in Brunnenwässern.

Nach Lud wig Legler gründet sich die Methode auf die Fällbarkeit der Magnesia als Hydrat durch Aetzalkalien und deren vollkommene Unlöslichkeit in neutralen oxalsauren Alkalien. Sie gelingt nur in von Kohlensäure und von kohlensauren Verbindungen befreitem Wasser. Man versetzt zu ihrer Ausführung ein gemessenes Volumen des zu prüfenden Wassers, welches aufgekocht wurde, mit gemessener überschüssiger ½10 Normal-Schwefelsäure und nach kurzem Stehen unter Färbung mit etwas Rosolsäure mit gemessener ½10 Normal-Natronlauge in schwachem Ueberschuss. Hiernach fügt man vorsichtig wieder bis zur Entfärbung Schwefelsäure hinzu und kocht. Die Flüssigkeit wird sich hierbei in Folge der Zersetzung von gebildetem doppeltkohlensauren Natron wie-

derum röthen. Man fügt nun wiederum ein Paar Tropfen Schwefelsäure hinzu, kocht nochmals, und setzt dieses abwechselnde Säurezufügen und Aufkochen so lange fort, bis sich dabei die Flüssigkeit nicht wieder roth färbt. Die verbrauchte Schwefelsäure berechnet man auf Kohlensäure oder Kalk.

Der Verfasser giebt an, dass hierbei das Kochen des Wassers mit freier Säure zu vermeiden ist, weil dabei zu viel Säure verbraucht werde, was in der Zersetzung der Chloralkalien und der Verflüchtigung von Salzsäure jedenfalls seinen Grund haben müsse. Diesem müssen wir in sofern widersprechen, als bekanntlich die Titrirungen mit Normal-Salzsäure ergeben, dass eine kochende Flüssigkeit, welche bis zu 1/8 0/0 HCl enthält keine sauer reagirenden Dämpfe giebt. Wenn wir also die Angabe des Verfassers als eine von ihm gefundene Thatsache gern anerkennen wollen, so möchten wir deren Motive doch bezweifeln. Wir möchten hingegen, ohne einen bestimmten Grund angeben zu wollen, nur darauf hinweisen, dass vielleicht salpetrigsaure Salze, vielleicht auch etwas schwefligsaure, welche ja durch Reduction des Gypses durch die organische Substanz im Brunnenwasser eventuell vorkommen können, möglicherweise diesen Mehrverbrauch an Säure beim Kochen des angesäuerten Wassers erklären dürften. dies nur beiläufig. Das auf diese Weise von Kohlensäure und kohlensauren Salzen völlig befreite und neutrale Wasser wird hierauf mit einem Ueberschuss von neutralem oxalsaurem Kali und nach dadurch herbeigeführter Ausfällung allen Kalkes mit einer gemessenen Menge 1/10 Normal-Natron versetzt. Darauf wird gekocht, alsdann auf ein bestimmtes Volumen (150 C.C.) verdünnt und heiss durch ein trockenes faltiges Filter filtrirt. 100 C.C. des Filtrats titrirt man in der vorher angegebenen Weise mit Schwefelsäure zurück, (auch hierbei bildet sich etwas doppeltkohlensaures Natron) und berechnet die verbrauchte Natronlauge auf Magnesia.

Die Beseitigung der kohlensauren Salze ist nöthig, weil der im Wasser gelöste doppeltkohlensaure Kalk sich mit dem oxalsauren Alkali in oxalsauren Kalk und doppeltkohlensaures Alkali zersetzen würde, welches Schwefelsäure binden und daher die Magnesiabestimmung unrichtig machen müsste. Eisen ist vor der Magnesiabestimmung abzufiltriren. Der Verfasser giebt an und belegt es durch Analysen, welche er nach dieser Methode ausführte, dass noch 0,002 g. Magnesia auf diese Weise bestimmbar sind. Wir glauben, dass bei dem Verfahren allerdings in geübten Händen diese Resultate zu erreichen sind. Welchen Einfluss dabei nicht zu unbedeutende

Mengen organischer Substanzen oder von Phosphorsäure in

den Wässern haben, ist nicht angegeben.

Jedenfalls hängt Alles von der genauesten Festellung des neutralen Punktes bei den Titrirungen ab, und alle hierbei gemachten Fehler müssen sich wegen der wiederholten Rücktitrirungen vergrössern. Ob die Löslichkeit der Aetzmagnesia geringer ist, als die der phosphorsauren Ammonmagnesia im ammoniakalischen Wasser ist zweifelhaft. Allerdings giebt Fresenius in seiner 5. Auflage der quantitativen Analyse an, dass chemisch reine, geglühte Magnesia sich in 55368 Theilen Wasser löst, während das Ammonphosphat von ammoniakalischem Wasser nur 45000 Theile zur Lösung bedarf. Dagegen finden wir bei demselben Analytiker auf Seite 938 die Angabe, dass die kalt bereitete Magnesialösung (aus der geglühten caustischen Magnesia hergestellt) schwach geröthete Lackmustinktur blau färbe und mit phosphorsaurem Natron und Ammon vermischt, nach kurzem Stehen getrübt werde. Heisse Lösung verhält sich ebenso. Dies ist kein Widerspruch zu den Löslichkeitsbestimmungen; denn das Aequivalent der phosphorsauren Ammonmagnesia ist ja (Mg, H4 N, PO4 + 6 aq.) 245, dagegen das der wasserfreien Aetzmagnesia nur 20, also 12 Mal geringer. Da nun aber 245 Gewichtstheile Ammon-Magnesiaphosphat nur 40 Theile MgO enthalten, so löst sich 1 Gewichtstheil Magnesia in Form desselben in $45000 \times \frac{245}{40}$, das heisst in 251125 Theilen Wasser, während reine Magnesia schon in 55368 Theilen Wasser, also über 4 Mal leichter löslich ist.

Es geht daraus jedenfalls hervor, dass die Fällung der Magnesia als Ammonphosphat eine vollständigere sein muss, als deren Abscheidung als Hydrat. Nun kann man aber sehr gut aus einem Brunnenwasser durch Zusatz von oxalsaurem Ammon und darauf folgendem von Aetzammon und phosphorsaurem Natron-Ammon (Phosphorsalz) gleichzeitig allen Kalk und die Magnesia, ohne vorher filtriren zu müssen, ausfällen. Wäscht man nun den Niederschlag mit heissem ammonhaltigen Wasser aus, löst ihn dann in Salzsäure und theilt die Lösung in 2 Theile, so kann man in dem einen direct den Kalk als Oxalat mit Chamäleon, in dem andern nach Zusatz von etwas Chlorwasser zur Zerstörung der Oxalsäure und Uebersättigung mit essigsaurem Ammon die Magnesia als phosphorsaure durch Uran ganz genau titriren.

Dabei erlangt man eine directe Bestimmung und ist was bei sehr kleinen Mengen, wie sie im Brunnenwasser enthalten sind, sehr wichtig ist) aller Differenztitrirungen enthoben. (Fresenius Zeitschrift f. anal. Chemie. 14. Jahrgang. 4. Heft. S. 425.)

Dr. E. F.

Zur Ausfällung des Eisenoxyds und der Thonerde durch essigsaures Natron.'

Um einen gut filtrirbaren Niederschlag zu erhalten, räth M. Jungk die eisen- und thonerdehaltige Lösung möglichst zu neutralisiren, ohne etwas zu fällen, dann mit heissem Wasser zu verdünnen und mit viel essigsaurem Natron (etwa 2 g. auf 0,1 g. Fe²O³) zu fällen. Beim Kochen setzt sich dann der Niederschlag flockig ab und lässt sich ebenso gut als der mit Ammon gefällte auswaschen.

Es sei bemerkt, dass Andere vorgeschlagen haben, die Flüssigkeit kochend (vor dem Zusatz des Fällungsmittels) möglichst zu neutralisiren und dann plötzlich im Kochen die ausreichende Menge Natron- oder noch besser Ammon-Acetat zuzusetzen. In der That erhält man auf diese Weise einen verhältnissmässig leicht filtrirbaren Eisenoxyd-Niederschlag. Für Thonerde allein ist nebenbei die Fällung durch essigsaure Alkalien nicht ganz vollständig. (Zeitschrift für anal. Chemie. 15. Jahrg. 3. Hft. S. 291.) Dr. E. F.

Neue Trennungsmethode von Nickel und Kobalt.

A. Guyard empfiehlt das auf bekannte Weise im Gang der Analyse erhaltene Gemenge von Schwefelnickel und Schwefelcobalt direct und noch feucht mit Cyankalium in kalter und sehr verdünnter Lösung zu behandeln, wobei sich Schwefelnickel rapid auflöst, das Schwefelcobalt aber vollständig zurückbleibt. Ersteres wird aus seiner Lösung durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure als Cyannickel gefällt, welches gewaschen, getrocknet, durch Glühen in Oxyd übergeführt und als solches quantitativ bestimmt wird. (Bull. de la Soc. Chim. de Paris. Tome XXV. No. 11. pag. 509.)

Ueber Sulfocyansilicium.

Dr. G. V.

Durch Einwirkung von Sulfocyanblei auf Chlorsilicium erhielt P. Miquel lange, weisse, verfilzte Nadeln von Sulfocyansilicium: (CNS)⁴Si. Durch Wasser, ja schon durch feuchte

Luft wird dasselbe rasch zersetzt. Es färbt Holz, Papier, die Finger roth, schmilzt bei 142°, siedet bei 300° unter Entwickelung brennbaren Dampfes. Es löst sich weder in Aether und Benzin, noch in Schwefelkohlenstoff auf, wohl aber in kohlensaurer Kalilösung unter Bildung von Kaliumsilicat und Säuren, sowie Ammoniak zersetzen es Sulfocyankalium. augenblicklich. (Bull. de la Soc. Chim. de Paris. Tome XXV. Dr. G. V.No. 11. pag. 501.)

Neue Methode Cu, Cd und Bi nachzuweisen.

Malvern W. Iles behandelt den in Schwefelammonium unlöslichen Theil auf die gewöhnliche Weise, bis Cu, Cd und Bi zusammen allein in Lösung sind, und fällt dieselbe, anstatt mit übersch. Ammoniak zu sättigen, mit überschüss. Ferrid cyankalium. Das entstandene Ferridcyankupfer, Ferridcyancadmium und Ferridcyanbismuth wird wieder mit übersch. KCy behandelt. Die beiden ersteren lösen sich auf und lassen Bi² (HO)⁶ zurück. Von dem Bismuthhydrat abfiltrirt, wird die Lösung in 2 Theile getheilt; dem einen Theil setzt man einige Tropfen (NH4) HO und dann (NH4)2 S. zu und erwärmt gelinde. Es scheidet sich CdS ab; den anderen Theil säuert man mit HCl an und es scheidet sich braunrothes Cu² Fe Cy⁶ ab. (The american Chemist. No. 71. May 1876. n. 407.RI

Aufarbeitung von Uran-Rückständen.

A. Gawalovsky empfiehlt dazu, dieselben in kohlensaurem Ammon (gesättigte Lösung!) zu lösen und daraus die Phosphorsäure mit Magnesia-Mixtur zu fällen. Das gelöst bleibende Uran wird abfiltrirt, und nachdem alle Kohlensäure durch Salzsäure ausgetrieben, durch Aetzammon gefällt. dem der Uran-Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen, wird er in Essigsäure oder Salpetersäure gelöst. Nach Angabe des Verfassers hat derselbe bei diesem Verfahren nur etwa 2,6 % Uran verloren.

Wir müssen hierbei bemerken, dass das Princip dieser Methode in schreiendem Widerspruch mit einer Stelle aus Heinrich Rose's Lehrbuch für analyt. Chemie. 1. Aufl. 2. Bd. S. 525 steht. Es heisst da: "Löst man die Verbindung von Uranoxyd und Phosphorsäure in einer Säure auf und übersättigt die Auflösung mit einer grossen Menge von kohlen-

saurem Ammoniak, so löst sich alles Uranoxyd auf. man nun aus der Auflösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak - Magnesia fällen, so wird eine grosse Menge kohlensaurer Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen, die oft gar keine Phosphorsäure enthält. Eine Trennung nach dieser Methode ist daher nicht zu erreichen." Soweit Hienrich Rose, dessen Angabe wir bestätigen können. Endlich dürfte wohl ziemlich allgemein bekannt sein, dass kohlensaures Ammon in concentrirter Lösung als quantitatives Fällungsmittel von Magnesia häufig empfohlen und angewendet worden ist. Man werfe nur einen Blick in Fresenius quant. Analyse, so wird man bei Magnesia Bestimmungen wiederholt dem Ammoncarbonat begegnen.

So verlockend also die einfache Methode von Gawalovsky ist, so müssen wir doch wohl noch so lange von den umständlicheren, auf die Reduction des Uranoxyds basirten, Verfahren Gebrauch machen, bis der Verfasser den Rose'schen Widerspruch widerlegen kann. (Zeitschrift f. anal. Chemie. 15. Bd. 3. Hft. S. 292.)

Dr. E. F.

Die Aufarbeitung der Uranrückstände lasse ich schon seit mehreren Jahren nach dem von mir 1873. d. Z. Bd. 202. S. 232 beschriebenen Verfahren durch Lösung im kohlensauren Natron und Fällen der Phosphorsäure mit Magnesiamischung ausführen und stets mit vollständigem Erfolge, sobald die dort angegebenen Vorsichtsmaassregeln inne gehalten werden. Rdt.

Quantitative Bestimmung der Naphtha im rohen Petroleum.

Bourgougnon wendet zur Bestimmung der Naphtha im rohen Petroleum ein Naphtometer an. Die Ausführung ist rasch geschehen und sollen die erhaltenen Resultate mit denen einer fractionirten Destillation übereinstimmend sein.

Um dieses Naphtometer, welches Aehnlichkeit mit dem Aräometer hat, zu graduiren, wird dasselbe in käufliche Naphtha, deren spec. Gew. 0,700 bei 15°C. ist, bei einer Temperatur von 15°C. gesenkt und die Stelle am Stiel, soweit er untertauchte, mit 15 bezeichnet. Dieselbe Naphtha auf 20°C. gebracht, wird das Naphtometer tiefer einsinken lassen und ist diese Stelle mit 20 zu bezeichnen.

Die Temperatur derselben Naphtha wird alsdann um weitere 5° erhöht und jedesmal die Stelle am Stiel des Naphtometers mit der Zahl beschrieben, welche der Temperatur entspricht. Soll nun der % Gehalt der Naphtha im rohen Petroleum bestimmt werden, so wird ein bekanntes Vol. z. B. 300 C.C. des rohen Petroleums destillirt und das Destillationsproduct in einem Cylinder, welcher in C.C. getheilt und in welchem das Naphtometer gesenkt war, gesammelt. Die Temperatur des Destillationsproductes wird gemerkt und wenn die Temperatur z. B. 25°C. ist, die Destillation so lange fortgesetzt, bis die mit 25 bezeichnete Stelle an dem Naphtometer von der Flüssigkeit erreicht wird. Die erhaltene Naphtha hat alsdann ein spec. Gew. von 0,700 bei 15°C.

Wird nun das Naphtometer aus dem Cylinder entfernt, bis auf 15° abgekühlt, die erhaltene C.C. Zahl abgelesen und durch 3 dividirt, so wird endlich der % Gehalt der Naphtha von 0,700 Dichtigkeit bei 15° C., welche in dem rohen Oele enthalten ist, berechnet. (American Chemist. No. 76. October 1876. p. 123.)

Bl.

Volumetrische Bestimmung des Alkoholgehaltes im Weingeist.

Monnel empfiehlt im American Chemist ein eigenthümliches Verfahren zur approximativen volumetrischen Bestimmung der Stärke eines Weingeistes. Dasselbe gründet sich auf die intensiv blaue Farbe einer weingeistigen mit Sulfocyanammonium versetzten Cobaltsalzlösung, welche durch Wasserzusatz in einem bestimmten Verhältniss verschwindet. Wenn man durch den Versuch festgestellt hat, wieviel Wasser zu einem bestimmten Volumen der Normalflüssigkeit gesetzt werden muss, um die blaue Farbe zum Verschwinden zu bringen, so zeigt die zum gleichen Effect erforderliche Menge des fraglichen Weingeists durch eine einfache Rechnung den Gehalt dieses Weingeists an Wasser an. Es mag zwar scheinen, dass ein einfaches Aräometer schneller und leichter zum Ziele führe, doch ist zu berücksichtigen, dass obige Methode durch etwa vorhandene andere Stoffe, wie Zucker nicht behindert wird, also auch den Weingeistgehalt in Liqueuren zu bestimmen erlaubt, wo kein Aräometer benutzt werden kann. (New Remedies. New-York. July 1876. pag. 205.)

Dr. G. V.

C. Bücherschau.

Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. I. Bd. 1. Abth. 11 — 14. Lief. Heidelberg 1877. Carl Winter.

Mit diesem Hefte schliesst der erste, von Prof. Naumann in Giessen bearbeitete Band ab. Derselbe enthält nur die chemischen und physicalischen Theorien und darauf bezüglichen Angaben und Thatsachen. Gegenüber den früheren Auflagen ist dies eine sehr wesentliche Vermehrung, da der frühere erste Band auf 915 Seiten nicht nur den sog. theoretischen Theil umfasste, sondern auch die Nichtmetalle, so dass Bd. IL mit dem Kalium begann, jetzt nimmt die Bearbeitung von Naumann 886 Seiten ein und zeigt sich demnach deutlich, welche bedeutende Verstärkung dieses Theiles für nöthig erachtet wurde.

Schon früher habe ich genügend hervorgehoben, wie gerade diese Bearbeitungen der auf Chemie Bezug habenden Theorien eine äusserst sorgfältige, völlig neue sei, entsprechend den so bedeutenden Aenderungen in den Anschauungen, wie sie für jetzt als Grundlage der chemischen Forschung hingestellt werden. Sehr dankenswerth ist diesem ersten Bande ein ausführliches Register beigegeben, welches möglichst in Einzelnheiten eingeht, so dass man daraus z. B. sofort ersehen kann, wo die specifische Wärme eines Metalles ersehen und beurtheilt werden kann u. s. w. Wer die mühevolle Arbeit bei einem guten Register kennt, wird das Gebotene wohl zu schätzen wissen.

Der Inhalt dieses Schlussheftes betrifft:

V. Thermochemische Erscheinungen.

VI. Electrochemische -VII. Magnetisch - chemische -

VIII. Optisch - chemische

Schon diese Theilung besagt sehr gut die aufmerksame Scheidung der einzelnen Disciplinen und wer sich diesen Studien der chemischen Theorien widmen will, findet gewiss jetzt kein vollständigeres und gediegener bearbeitetes Werk, als diesen ersten Band von Gmelin-Kraut's Handbuch.

Jena.

Dr. E. Reichardt.

Deutsche Revue über das gesammte nationale Leben der Gegenwart. — Unter ständiger Mitwirkung einer Anzahl namhafter Gelehrter, herausgegeben von Richard Fleischer. - Jahrgang I. Heft 2. - Berlin, bei Carl Habel. -

Das uns vorliegende 2. Heft schliesst sich dem bereits von uns besprochenen 1. Hefte in würdiger Weise an. Es enthält eine Reihe hochinteressanter Artikel, unter welchen wir besonders hervorheben: Bluntschli und v. Schulte, "die deutsche Politik in der orientalischen Frage" und "Frankreichs politische Wendung," Laspeyres, "die Entthronung des Windes durch den Dampf," Kirchhoff, "die Meerestiefen und die klimatischen Verhältnisse Europas," Reitlinger, "Telephonie," Strodtmann, "die letzten 50 Jahre deutscher Dichtung," Karl Gutzkow, "Wilhelm von Humboldt's Freundin." — So sei denn die "deutsche Revue" nochmals aufs Wärmste empfohlen! —

A. Geheeb.

Annual report of the board of regents of the Smithsonian Institution, showing the operations, apenditures, and condition of the institution for the years 1872 and 1874. Washington: Government Printing Office.

Diese Jahresberichte, welche früher in grösserem Umfange erschienen, sind durch Senatsbeschluss auf 450 Seiten beschränkt worden; nur solche Illustrationen dürfen hinfort mehr verwendet werden, welche das Institut selbst herzustellen vermag; 12,500 Exemplare werden in der Staatsdruckerei gedruckt und gelangen durch das Institut zur Ver-

theilung.

Beide Jahresberichte enthalten, wie bisher, die Stiftungsurkunde und Statuten, Bericht des Secretairs Prof. Henry über die Leistungen des Institutes, während des versiossenen Jahres für sich und in Correspondenz mit anderen wissenschaftlichen Instituten, sowie über Erweiterungen des, mit dem Institut verbundenen, Nationalmuseums und kleinere Mittheilungen über classisieirte Arbeiten und Büchervertrieb. Es folgt der Bericht der Finanzdeputation, der über den Stand des Vermögens Rechnung ablegt und endlich folgen die Protocolle der Directorialsitzungen. Aus diesen ist zu bemerken, dass Prof. John Tyndall den Ueberschuss der Einnahmen, welche er für seine, während vier Monaten in Amerika abgehaltenen, Vorlesungen erzielte, mit 13,000 Dollar dem Institute unter der Maassgabe zur Verfügung stellte, dass von den Einkünften dieses Kapitals regelmässig zwei befähigte junge Amerikaner, welche Physik und Mathematik studirten, je vier Jahre lang auf eine deutsche Universität geschickt werden möchten.

Der zweite, grössere Theil der Berichte umfasst wissenschaftliche Abhandlungen, von welchen wir aus dem Berichte für 1872 folgende hervorheben: Lobrede auf Ampère, von Arago; Wissenschaftliche Leistungen von Edw. Lartet, von P. Fischer; Wissenschaftliche Erziehung der Mechaniker und Kunsthandwerker, von P. Peabody; Organische Basen, von A. Bauer; Stickstoffkörper der modernen Körper, von Kletzinski; Schema zur qualitativen Löthrohranalyse, von Th. Egleston; Verbindungsfaden zwischen Geologie und Geschichte, von Edw. Süss; Auseinandersetzung der Principien der Krystallographie und der Krystallophysik, von A. Brezina; Meteorologie in Russland, von A. Woiekoff; Erscheinungen, welche auf Telegraphenlinien bei Nordscheinen beobachtet sind, und über den

Ursprung der Nordlichter, von H. B. Donati.

Aus dem Bericht für 1874 mögen folgende hervorgehoben werden: Lobrede auf Laplace, von Arago; auf Quetelet, von Mailly; auf De la Rive, von M. Dumas; Ebbe- und Flutherscheinungen in Häfen, von J. E. Hilgard; Beobachtungen über die atmosphärische Electricität und über Nordscheine, auf der schwedischen Nordpolexpedition 1868 gesammelt von Selim Lem-

ström; über eine wissenschaftliche Universalsprache (Englisch), von Alphonse De Candolle, mit Bemerkungen von J. Edw. Gray, Ueber unterirdische Temperatur; über eine Reihe von Erdbeben in N. Carolina; Bericht der Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte zu Genf von 1872—73; eine aus dem Französischen übersetzte, sehr ausführliche, umfassende, mit Illustrationen versehene Abhandlung über Heizung und Ventülirung von Localen aller Art, von Arthur Morin. — Den Schluss dieses Theiles bildet in beiden Büchern eine lange Reihe etnographischer Abhandlungen, welche sich auf die Vorgeschichte Amerikas beziehen und mit Karten und Illustrationen reichlich versehen sind.

Die Ausstattung ist solide und elegant, wie bisher.

Elsner.

Pharmacognosie, Pharmacie und Receptirkunde, auf Grund der Pharmacopoea Germanica für die Thierheilkunde bearbeitet von C. Begemann, Professor an der königlichen Thierarzneischule in Hannover. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage der Veterinär-Pharmacopöe. Hannover, Schmorl & von Seefeld 1877. VI. u. 310 S.

Wenngleich vorliegendes Werk vorzugsweise für Thierärzte berechnet ist, so dürfte es auch für diejenigen Collegen, in deren Bezirke die Thierärzte nicht selbst dispensiren, besonderes Interesse darbieten. Das erste Kapitel handelt von den Arzneikörpern, deren Einsammlung und Aufbewahrung, das zweite giebt eine kurze Charakteristik der medicinisch wichtigen Pflanzenfamilien, das dritte spricht von den Arzneiformen, das vierte behandelt die Arzneimittel aus dem Pflanzenreiche, das fünfte die aus dem Thierreiche, das sechste die chemisch einfachen Stoffe und chemischen Präparate. Im siebenten Kapitel wird die Receptirkunde dargelegt, im achten werden Magistralformeln und zusammengesetzte Mittel besprochen. Eine Anleitung zur Prüfung von Arzneimitteln und verschiedene Tabellen finden wir im Anhange; besonders hervorheben möchte ich, dass sich bei derjenigen über die Dosen stark wirkender Arzneimittel für ausgewachsene Thiere der verschiedenen Gattungen Angaben finden, in wie weit diese Dosen bei geringerem Lebensalter zu reduciren sind. Ein vollständiges Register bildet den Schluss.

Das Werk ist mit grossem Fleisse und vieler Umsicht, wie dieses bei der anerkannten Tüchtigkeit des Verfassers, welcher, früher Apotheker, seit längeren Jahren zu den hervorragenden Lehrern der Thierarzneischule zu Hannover zählt, nicht anders zu erwarten, ausgearbeitet; den Fortschritten der Naturwissenschaften ist volle Rechnung getragen.

Möge das vorliegende Werk sich rasch ebense zahlreiche Freunde erwerben, wie die Veterinär-Pharmacopöe!

Bissendorf, Juli 1877.

R. Kemper, Dr.

ARCHIV DER PHARMACIE.

9. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. Reichardt.

Ueber einige Phenolfarbstoffe: die Rosolsäure, das Aurin und Corallin, das Azulin.

Von C. Erhart, Chemiker in Barmen.

Bevor noch die ersten Notizen von Dale und Schorlemmer, ¹ Fresenius und Kolbe ² bekannt waren über die Ergebnisse, welche die genannten Chemiker bei ihren Untersuchungen über die Phenolfarbstoffe: Aurin und Corallin erhielten, hatte ich Versuche mit denselben und einigen andern, ähnlichen Phenolabkömmlingen begonnen. Ich gebe im Folgenden die Resultate meiner Arbeit wieder, indem ich gleichzeitig versuchen will, alles den Gegenstand näher Berührende, heran und in Vergleich zu ziehen.

Offenbar wurden lange Zeit gewisse, durch sehr verschiedenartige Einwirkung aus dem Phenol zu gewinnende Farbstoffe gleichgesetzt, deren Entstehung schon die Möglichkeit der Identität ausschloss. Denn obwohl diese Körper eine gewisse Gemeinsamkeit ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens theilen, so erscheinen sie doch in den Angaben weit gleichartiger, als sie wirklich sind: z. Th. weil man nicht genügend reine Substanz in Händen hatte, z. Th. weil man

¹⁾ Berl. Ber. IV. 574 u. 971 — Chem. C.-Bl. 1871, 502 u. 1872. 100.

²⁾ J. p. Chem. (2) 3, 477 u. 5. 204 — Chem. C.-Bl. 502 u. 1872. 301.

Arch. d. Pharm. XI. Bds. 6, Hft. 31

mehr generelle als specielle Reactionen kannte und entscheiden liess. Die fraglichen Phenolderivate lassen sich von vornherein in 2 Gruppen bringen: die eine bestehend aus solchen, die durch Einführung andrer Kohlenstoffgruppen, die andere aus jenen, die durch directe oder indirecte Oxydation entstanden sind. Beide in der Regel verbunden mit der Erscheinung der polymeren Condensation, mehrerer: 2, 3 und 4 Phenole. Zu den ersten gehört das nach Kolbe und Schmitt, 1 Guinon, resp. Persoz 2) aus Phenol, Oxalsaure und Schwefelsäure entstehende Corallin, das eben daraus entstehende Aurin von Dale und Schorlemmer, auch die Rosolsäure aus Rosanilin nach Caro und Wanklyn, 3 das Phtalein von A. Baeyer. 4 In die andere Gruppe sind zu stellen die Farbstoffe, die nach den Vorschriften von Aug. Smith, 5 H. Müller, 6 Jourdin, 7 Schützenberger, 8 Fol, 9 neuerdings von Wichelhaus 10 zu gewinnen sind; endlich auch die von Runge 11 direct aus dem Steinkohlentheer gewonnene, zuerst so benannte, Rosolsäure. Diese und den auf analoge Weise, aus Behandlung des Phenols mit Kalk hervorgehenden rothen Farbstoff werde ich fortan der Kürze wegen ausschliesslich Rosolsäure nennen, und die Bezeichnung "Corallin" gebrauchen für den von Fresenius, "Aurin" für den von Dale und Schorlemmer untersuchten Körper. Unter Phenol schlechthin ist immer das Hydroxylbenzol C⁶H⁵OH zu verstehen. Ich arbeitete mit einem von Trommsdorf bezogenen Phenol, dessen Schmelzpunkt bei 35 - 36°, dessen Siedepunkt bei 186° - 187° lag.

Ich versuchte zunächst die directe Oxydation des Phenols so zu leiten, dass grössere Mengen eines relativ homogenen Rohproductes erhalten würden, doch scheiterten alle Reinigungsmethoden an der Vielartigkeit der Gemengtheile des durch Arsensäure erhaltenen braungrünen Farbharzes:

¹⁾ Ann. Ch. u. Ph. 119, 169. — 2) Bull. soc. ind. Mulh. 1861. Oct. — 3) Chem. News XIV. 37. — 4) Berl. Ber. IV, 658. — 5) Chem. Gaz. 1858, 20. — 6) Chem. Soc. J. 9. 1. — 7) Rép. ch. appl. 3, 217 u. 282. — 8) Compt. rend. 54, 117. — 9) Rép. ch. appl. 4, 179. — 10) Berl. Ber. 1872, 248 u. 846. — 11) Poggd. Ann. 31, 70. — Gmelin Hdb. org. Ch. II. 636.

Es ist anzunehmen, dass As O⁴ H³ z. Th. chinonartige Verbindungen erzeugen wird, wie die Chromsäure nach Wichelhaus ¹ (s. weiter unten.) Nach Analogie der Rosanilinbildung aus 1 Anilin und 2 seiner Homologen lässt sich die reichlichere Bildung eines gleichartigen rothen Farbstoffs erwarten bei der Einwirkung von Arsensäure auf eine Mischung aus 1 Mol. C⁶ H⁵ OH und 2 Mol. C⁶ H⁴ CH³. OH.

Einzelne Erscheinungen indess machen es wahrscheinlich, dass die durch Arsensäure erzeugten Pigmente nahe stehen denen, die Runge im Destillationsrückstand rohen Theeröles mit Kalk auffand und Rosol - und Brunolsäure benannte: so das Verhalten einer weingeistigen Kalkwasserlösung, aus der der grössere Theil des Farbstoffs sich in braunen Flocken niederschlug, während ein geringerer die überstehende Flüssigkeit als Kalkverbindung rosenroth färbte. Unverkennbare Aehnlichkeit zeigen ferner die von Tschelnitz 2 und H. Müller auf analoge Weise erhaltenen Farbstoffe. Das Müller'sche Verfahren ist sehr geeignet, grössere Mengen einer rothgefärbten Kalkverbindung zu erzeugen: man verreibt gelöschten Kalk mit Phenol und lässt bei Zimmertemperatur und Luftzutritt längere Zeit — 3 Monate — stehen; man erhält so eine ziegelrothe Masse, aus der sich nach Runge's Verfahren ein Farbstoff abscheiden lässt.

Indem ich den Versuch Runge's wiederholte und gegen 1 Kilog. rohen Theeröls mit Kalkmilch behandelte und so lange destillirte, bis der Rückstand zähflüssig geworden war, konnte ich doch nur 2—2,5 g. eines annähernd reinen Productes von dunkelgrünschillernder Farbe gewinnen, dessen weitere Reinigung sich nicht verlohnt hätte. Merkwürdiger Weise fanden sich darin deutliche Spuren von Schwefel.

Endlich stand mir gegen 1 Kilog. sogen. carbolsauren Kalks zu Gebote, der schon seit geraumer Zeit zum Zweck der Desinfection dargestellt war. Die Masse war von intensiv dunkelrother Farbe und war, wie man annehmen darf, in

¹⁾ Berl. Ber. 1872. 249. 846.

²⁾ Wien. Akad. Ber. 23, 269, 1857. — 3) s. oben.

The second section of the second section of the second section of the second section s

der Hauptsache eine Kalkverbindung derselben Entstehungsweise wie der rosolsaure Kalk Runge's und die oben erwähn ten Körper nach Tschelnitz und Müller. Ich löste davon in Portionen zu 250 - 300 g. in vielem Wasser und kochte anhaltend, um das dem Geruche nach noch vorhandene Phenol zu vertreiben. Bei hinreichender Concentration setzte sich in der Kälte aus der rosenrothen Lösung ein dunkelbrauner Schlamm ab (der brunolsaure Kalk Runge's?), der sich auf Zusatz von etwas Alkohol noch vermehrte. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch Salzsäure orangefarbene Flocken Bis hierher wurde die Procedur dreimal wiederholt, sodann die Kalklösungen aller Portionen vereinigt, mit Salzsäure zerlegt, der Niederschlag wiederholt in Wasser suspendirt und filtrirt; sodann in Ammoniak aufgenommen und durch Kohlensäure zum grössten Theil ausgefällt, letzteres Man erhält so unter grossem Verlust den Farbwiederholt. stoff als feinschuppig-flockigen Niederschlag von hellrother Farbe, mit grünem Reflex. Meine Ausbeute betrug 8 - 9 g. Die Masse wurde noch feucht vom Filter genommen und über Schwefelsäure getrocknet, ohne dass sie ihr Aussehen veränderte, erst bei 1400 wurde sie dunkeler und der Schmelzpunkt wurde erreicht bei 159 - 160° C. Versuche, deutliche Krystalle zu erhalten, unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel, schlugen fehl, es liessen sich unter dem Mikroskop nur rothdurchsichtige krystallinische Aggregate, mit schärfer hervorstehenden Kanten wahrnehmen. Im Uebrigen verhielt sich der Farbstoff, der aus übersättigten alkoholischen Lösungen abgeschieden war, vollkommen wie der ursprünglich durch Kohlensäure gefällte: Er zeigte denselben Schmelzpunkt, verbrannte mit russender Flamme, unter bedeutender Aufblähung, ohne Asche zu hinterlassen. Bei Luftabschluss erhitzt, entwickelten sich reichlich Phenoldämpfe, noch stärker beim Erhitzen der Kalkverbindung, wie auch Dusart 1 bemerkte. Er löste sich leicht in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol, weniger in Aether, nicht in Benzin, verschieden gut in conc.

¹⁾ Rép. chim. appl. 1, 207.

Conc. Salpetersäure giebt eine rein gelbe Lösung von Nitroverbindungen, die durch Wasser in gelben Flöcken gefällt werden. Durch Wasserstoff in statu nascenti wird er in saurer und alkalischer Lösung entfärbt, woraus durch Zusatz von vielem Wasser weisse Flocken (Leuko-Körper) Die Lösungen in Alkalien, Alkalicarbonaten, gefällt werden. alkalischen Erden sind purpurroth, im Gegensatz zu den gelbrothen, bis braungelben Lösungen in Alkohol und Säuren; sie werden durch verdünnte Säuren und schon durch Kohlensäure zerlegt. Auch Wasser färbt sich damit, besonders beim Erwärmen hellgelbroth; ist der geschmolzene Farbstoff längere Zeit mit Wasser in Berührung, so bilden sich hellrothe Beschläge auf der grünen Masse, die auf eine Hydratbildung hindeuten.

Mit conc. Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren erwärmt, desgleichen wenn trocknes Ammoniakgas über die schmelzende Rosolsäure geleitet wird, erhält man keine constante Im letzten Falle wurde überhaupt kaum etwas absorbirt, oder doch das etwa absorbirte durch die Schmelzwärme sofort wieder ausgetrieben. Die erste Ammoniaklösung verhielt sich wie eine unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen bereitete und liess beim Einleiten von Kohlensäure den grössten Theil des Farbstoffs unverändert herausfallen, soweit er nicht durch entstandenes Ammoniumcarbonat in Lösung gehalten wurde. Auf Zusatz von Alkohol dagegen fällt nicht sofort eine Ammoniumverbindung, wie Dale und Schorlemmer bei ähnlich behandelten Aurinlösungen beobachteten, sondern nach einiger Zeit scheidet sich dieselbe halbkrystallinische Masse ab, wie oben gelegentlich der Krystallisationsversuche mit reinem Alkohol bemerkt worden; anhaftende Spuren von Ammoniak wurden durch Erwärmen auf 120° vollständig entfernt. Während so fast alle Eigenschaften dieses nach Runge's Vorgang "Rosolsäure" zu nennenden Farbstoffs mit dem nach Persoz und Kolbe und Schmitt aus Phenolsulphosäure und Oxalsäure entstehendem Corallin nahezu übereinstimmen, zeigen sich doch auch specifische Unterschiede. Abgesehen von den Schmelzpunkten, die wie 159: 156° stehen, giebt das Corallin mit Anilin einen blauen Farbstoff, das später zu beschreibende Azulin oder Azurin, während Rosolsäure, selbst unter Druck, nur dunkelbraune bis schwarze Pigmente liefert, die in Hinsicht auf ihre tinctorialen Eigenschaften vielleicht einiger Beachtung werth sind. Ferridcyankalium ruft selbst in noch ungereinigten Rosolsäurelösungen keine dunklere Färbung hervor, dagegen werden noch geringe Spuren von Sulphoverbindungen in Corallinlösungen angezeigt. Diese ausgezeichnete Reaction ist zuerst von Wanklyn und Caro angegeben: man füllt gleich weite Reagenzgläschen mit gleich viel derselben Lösung und setzt zur einen Probe einen Tropfen frischbereiteter Ferridsalzlösung, resp. ein Körnchen festen Salzes. (s. weiter unten.)

Eine krystallinische Kalkverbindung, wie sie Runge aus der weingeistigen Lösung erhielt, konnte ich nur einmal beobachten, sonst zeigten alle Kalk-, Baryt-, Magnesia - und Bleiverbindungen einen so wechselnden Gehalt an diesen basischen Bestandtheilen, dass es unmöglich war, von hier aus über den Molecularwerth der Rosolsäure eine Ansicht zu gewinnen. Hierin zeigen auch die entsprechenden Niederschläge aus Corallinlösungen das nemliche Verhalten, nur unter besonders günstigen Umständen scheinen chemisch bestimmte Verbindungen zu entstehen. Näheres über diese Lackfarben hat Adriani, 1 der übrigens mit sehr wenig reinem Handelsmaterial arbeitete, mitgetheilt. Die technische Verwerthung sowohl der Rosolsäure als auch des Corallins ist noch besonders gehemmt durch die Schwierigkeiten, die sich beim Fixiren der sonst so brillanten Farben auf Gewebe herausstellen.

Rosolsäure.

Die nähere Prüfung des aus carbolsaurem Kalk abgeschiedenen Farbstoffs hat folgende Resultate ergeben, deren Deutung noch unbefriedigend bleibt.

Die durch Kohlensäure aus ammoniakalischer Lösung gefällte, sodann aus Alkohol abgeschiedene Rosolsäure enthielt

¹⁾ Chem. News. July 1868. 17. - Chem. C.-Bl. 1868. 1088.

Wasser, welches sie grösstentheils noch vor dem Schmelzen abgab: (Substanz über Schwefelsäure getrocknet.) Es verloren 1,753 g. bei 140° C. = 0,0495 g., und ferner

bei 160° C. = 0,0500 g. Wasser, hierbei blieb das Gewicht constant. Bei $165-170^{\circ}$ trat aber neben unbedeutendem Gewichtsverlust der Geruch nach Phenol auf, das bei 180° in erstarrenden Tröpfehen im kühleren Theile der Trockenröhre sich absetzte. Gleichzeitig bräunte sich die Masse, löste sich darauf schwieriger in Alkohol und Alkalien, mit dunklerem Farbenton. In einem anderen Versuche mit 1,480 g. betrug die gesammte Gewichtsabnahme bis zum constanten Gewicht bei $159-160^{\circ}=0,0849$ g. = $5,74^{\circ}$ /₀, während vorhin $5,67^{\circ}$ /₀ gefunden wurden.

Elementaranalysen wurden, nach gewonnener Ueberzeugung von der Abwesenheit feuerbeständiger Theile, sowohl mit über Schwefelsäure getrockneter, als bei 159°C. längere Zeit gehaltener Substanz vorgenommen. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und nachfolgendem Sauerstoffgasstrom ausgeführt.

- a) Substanz über Schwefelsäure getrocknet:
 - 1) 0,1791 g. = 0,0839 H² O u. 0,4523 CO².
 - 2) 0.2210 = 0.1064 0.5538
- b) Substanz geschmolzen:
 - 1) 0.1509 g. = 0.0664 H²O u. 0.4013 CO².
 - (2) 0.2192 0.0954 0.5872
 - 3) 0,2054 = 0,5527

Die Wasserstoffbestimmung von b. 3) verunglückte bei der Wägung, gleichwohl habe ich mir erlaubt, das halbe Resultat aufzuführen, da hier jedenfalls die kohlenstoffreicheren Resultate für die exacteren zu nehmen sind.

Es ergeben sich folgende Procentverhältnisse für:

| | a) | • | | | b) | |
|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|---------------------|
| gefui | nden: | berechnet: | gefur | iden: | • | berechnet: |
| 1. | 2. | C18 H 16 O5 | 1. | 2. | 3. | $C^{18}H^{14}O^{4}$ |
| 68,87 | 68,97 | 69,23 | 72,91 | 73,05 | 73,34 | 73,46 |
| 5,34 | 5,20 | 5,12 | 4,90 | 4,80 | - | 4,79 |
| 25,79 | 25,83 | 25,65 | 22,19 | 22,15 | | 21,75. |

Gelten obige Zahlen als correct, so könnte die Bildung der Rosolsäure durch die folgenden, schematischen Reactionen dargestellt werden, wenn man in Analogie der pyrogallussauren Alkaliverbindungen annehmen dürfte, dass gewisse Phenolcalciumverbindungen unter Wasserbildung entstünden, welche durch dieses Wasser und den Sauerstoff der Luft zum Theil zerlegt und oxydirt würden:

- a. 1) $3(C^6H^5OH) + 3CaO = 3(C^6H^3CaOH) + 3H^9O$.
 - 2) $3(C^6 H^8 Ca OH) + 3 H^8 O + 3 O = C^{18} H^{14} O^4 + 3 CaO + 2 H^8 O.$

vergleiche ferner:

b.
$$C^{6} H^{3} CaOH + H^{2} O + 2 O = CaO + H^{2} O + C^{6} H^{4} O^{2} Chinon. u.$$
c. $2(C^{6} H^{3} CaOH) + 2H^{2} O + O = 2CaO + H^{2} O + 2(C^{6} H^{4} OH)$?
$$= 3CaO + 2H^{2}O + C^{18} H^{14} O^{4}.$$

Hierbei ist allerdings entweder die, der Theorie nach unzulässige, Annahme gemacht, dass 2 H desselben Benzolkernes durch 1 Ca vertreten seien, während dem wirklichen Calciumphenolat die Formel, 2(C⁶H⁵O) Ca zukommt; oder man muss sich 3 Phenole durch 3 Ca so zusammengehalten denken, dass 1 Ca je 1 H in 2 Phenolen ersetzt. Nicht im Widerspruch hiermit ist wenigstens der Umstand, dass, wenn man Kalk und Phenol zusammen giebt, die Einwirkung immer weiter schreitet und dass nach längerem Stehen auch humusartige Körper (Brunolsäure) entstehen. Insolation befördert die Rothfärbung des Gemisches ungemein, welche im Dunkeln und bei Luftabschluss nur sehr langsam vorgeht. Hierauf kann auch vielleicht die bald eintretende Missfärbung alkalischer Lösungen von Aurin und Corallin bezogen werden.

Phenochinon u. a.

Einstweilen sei dahingestellt, ob die Phenolcalciumverbindungen entsprechend der obigen Aufstellung reagiren und also chinonartige Körper liefern können, doch ist zu erwähnen, dass von anderer Seite die Bedeutung der Chinonbildung für gewisse Phenolfarbstoffe unzweifelhaft erwiesen ist.

Wichelhaus, in einer Arbeit über den Einfluss der Chromsäure auf Phenol und Phenolderivate, stellte eine Reihe von Körpern dar, die es angemessen erscheint hier aufzuführen:

1) $C^{18}H^{14}O^4 = C^6H^4O \cdot O \cdot C^6H^5$ Phenochinon, rothe Nadeln, löslich in Wasser, mit Kali blau. Schmelzpunkt 71°C. Entsteht aus:

 $3 \, {\rm C}^6 \, {\rm H}^5 \, {\rm OH} + {\rm Cr} {\rm O}^3$ und aus $2 \, {\rm C}^6 \, {\rm H}^5 \, {\rm OH} + {\rm C}^6 {\rm H}^4 \, {\rm O}^3$.

2) $C^{18}H^{14}O^{6} = C^{6}H^{4}O \cdot O \cdot C^{6}H^{4} \cdot OH \text{ Chinhydron,}$ früher $C^{12}H^{10}O^{4}$ — aus:

$$2 C^6 H^4 (OH)^2 + C^6 H^4 O^2$$
.

3) $C^{18} H^{14} O^{8} = C^{6} H^{4} \stackrel{O}{O} \cdot O \cdot C^{6} H^{3} \cdot (OH)^{2}$ Pyrogallochinon, kryst., Schmelzpunkt über 200° C., aus:

$$2 C^6 H^3 (OH)^3 + C^6 H^4 O^2$$
.

4) $C^{18}H^{14}O^9 = OH \cdot C^6H^3\frac{O \cdot O \cdot C^6H^3(OH)^3}{O \cdot O \cdot C^6H^3(OH)^3}$ Purpurogallin, kryst., Schmelzpunkt über 220°C., aus: Pyrogallussäure und Chromsäure,

Demnach würde die aus dem carbolsauren Kalk gewonnene Rosolsäure mit dem Phenochinon isomer sein, es ist aber bei den weit aus einandergehenden Eigenschaften beider Körper jedenfalls eine verschiedene Gruppirung anzunehmen.

Rosolsäure aus Rosanilin.

Zu der Phenochinonreihe von Wichelhaus werden sich die durch andere directe Oxydationsmittel aus dem Phenol entstehenden Producte in Beziehung setzen lassen. Jedenfalls sind aber davon specifisch verschieden der rothe Farbstoff von Caro und Wanklyn² — aus Rosanilin mittelst salpetriger Säure und Salzsäure —, der mit diesem wahrscheinlich identische, von Liebermann³ — aus Rosanilin und Wasser

¹⁾ Berl. Ber. 1872, 249 u. 846.

²⁾ Lond. R. Soc. Proc. XV. 210. — Chem. News. XIV. 37. — Zeitschr. Ch. 1866. 511.

³⁾ Berl. Ber. 1872. 144.

unter Druck bei 270—280° — dargestellt, ferner das Phtaleïn von A. Baeyer 1 — aus Phtalsäure und Phenol, endlich das Aurin und das Corallin.

Caro und Wanklyn drückten die Bildung ihrer Rosolsäure durch folgende Gleichungen aus:

$$C^{20} H^{19} N^{8} + 3 NHO^{2} = C^{20} H^{10} N^{6} + 6 H^{2} O$$
Rosanilin
 $C^{20} H^{10} N^{6} + 3 H^{2} O = C^{20} H^{16} O^{3} + N^{6}$
Rosolsäure.

Caro² suchte sodann die Entstehung des Rosanilins und der Rosolsäure in gleicher Weise auf das nothwendige Zusammenkommen von Kohlenstoffgruppen aus der fetten mit solchen aus der aromatischen Reihe zurückzuführen. Wie die Oxydation von Anilin C⁶ H⁵. H² N nur bei Gegenwart von Toluïdin C⁶ H⁴ CH³. H² N Rosanilin erzeugt, so entstehe Rosolsäure aus Phenol C⁶ H⁵ OH nur bei Gegenwart von Cressol C⁶ H⁴ CH³. OH, — oder man muss die ersten — Anilin und Phenol — durch Behandlung mit geeigneten Körpern aus der Fettreihe (p. e. Anilin mit Jodoform CHJ³, Phenol mit Bromessigsäure C² H² BrO. HO) in die zweiten theilweise überführen. Hierauf construirt Caro die folgenden, parallelen Bildungsvorgänge des Rosanilins und seiner Rosolsäure:

1)
$$C^{6}H^{5}.H^{2}N + 2(C^{6}H^{4}CH^{5}.H^{2}N) = C^{20}H^{19}N^{3} + 6H$$
 oder:
 $3(C^{6}H^{5}.H^{2}N) + 2C = C^{20}H^{19}N^{3} + 2H$

2)
$$C^{6}H^{5}.OH + 2(C^{6}H^{4}CH^{3}.OH) = C^{20}H^{16}O^{3} + 6H \text{ oder};$$

 $3(C^{6}H^{5}.OH) + 2C = C^{20}H^{16}O^{3} + 2H.$

Liebermann endlich stellte für die als Spaltungsderivat aus dem Rosanilin hervorgehende Rosolsäure folgende aufgelöste Formel auf:

$$CH^{2}-C^{6}H^{4}-O-C^{6}H^{4}$$

$$CH^{2}-C^{6}H^{4}-O-C^{6}H^{4}$$

¹⁾ Berl. Ber. IV. 658. — Deutsche Ind.-Zeit. 1871. 324.

Phil. Mag. (4). XXXII. 127. — Chem. C.-Bl. 1866, 683. — Jahresb. Fort. d. Ch. 1866. 585.

Hiermit in Widerspruch stehen die von H. Fresenius ¹ erhaltenen Resultate. Derselbe bestimmte den Schmelzpunkt der krystallinischen Substanz zu 158°C., und führte ihn die Elementaranalyse des nach Caro und Wanklyn bereiteten Körpers auf die Formel C²⁶H²⁸O¹⁰, ber.: C = 74,28; H = 6.66, während C²⁰H¹⁶O³ verlangt: C = 78,94; H = 5,26. Gleichzeitig wird hierdurch dieser Farbstoff von dem ihm sonst ähnlichen Corallin — s. unten — scharf unterschieden. Dass Natriumbisulfit die aus Rosanilin gewonnene Rosolsäure nicht entfärbt, wie Fresenius angiebt, kann ich bestätigen, gemäss dem Verhalten einer Substanz, die ich eigens zur Prüfung dieser Reaction darstellte, während im Uebrigen ich diesen Körper nicht in Untersuchung genommen habe.

Phtaleïn.

Das Phtalein, welches nach A. Baeyer ² aus Phtalsäureanhydrid und Phenol bei höherer Temperatur entsteht nach: $C^8 H^4 O^3 + 2 C^6 H^5 OH = H^2 O + C^{20} H^{14} O^4$, wird durch Wasserstoff in statu nascenti zu einem farblosen Körper, dem Phtalin: $C^{20} H^{16} O^4$, reducirt. Das Phtalein kann als Typus einer Reihe durch ähnliche Reaction darstellbarer Körper angesehen werden, welche der Pheno-Chinonreihe von Wichelhaus zu parallelisiren wäre, wenn nicht im Phtalsäureanhydrid $C^6 H^4 \begin{Bmatrix} CO \\ CO \end{Bmatrix}$ Oschon Kohlenstoff der Fettreihe enthalten wäre. Hierdurch treten diese Verbindungen in viel nähere Beziehung zu dem Corallin und Aurin.

Aurin und Corallin.

Aus dem Aurin des Handels hatten Dale und Schorlemmer ³ zuerst den Farbstoff scheinbar rein, verschieden nach Form und Farbe, wenn aus Alkohol oder wenn aus Eisessig krystallisirt, erhalten. Sie gaben dem Product abgesehen vom Wassergehalt die Formel C²⁴ H¹⁸ O⁸:

¹⁾ J. f. pr. Ch. N. F. 5, 204. — Chem. C.-Bl. 1872. 299.

²⁾ Berl. Ber. IV. 658. — Chem. C.-Bl. 1871. 675.

³⁾ Berl. Ber. IV. 574. — Chem. C.-Bl. 1871. 502.

gefunden: C = 66,7 u. 66,9, Mittel = 66,85 berechnet: C = 66,35 gefunden: H = 4,4 u. 4,5, Mittel 4,455 0 /₀. berechnet: H = 4,14 0 /₀.

A. Baeyer, ¹ von der — wie wir sehen werden — falschen Annahme ausgehend: "es sei die Kohlensäure, welche verschiedene Phenole zusammenhalte, weil sonst die Elemente der Oxalsäure füglich nicht eine Rolle bei der Bildung der "Rosolsäure" spielen könnten, construirte einen andern Ausdruck. Mit Hülfe der weiteren Annahme, dass bei der Reaction von Phenolsulphosäure auf Oxalsäure zunächst das Leukoaurin C²⁵ H²⁰ O⁴ gebildet werde — zufolge der Gleichung: CO² + 4 C⁶ H⁶ O = C²⁵ H²⁰ O⁴ + 2 H² O, — lässt er unter fernerem Eintritt von 4O das Aurin entstehen, von der Formel C²⁵ H²⁰ O⁸, worin C = 67,01 und H = 4,46 sich berechnen.

Wenn man dagegen unter Berücksichtigung der Bildungsreaction des Farbstoffs nach Kolbe und Schmitt, angenommen hätte, dass 3 CO mit 2 C6 H6O in Bindung getreten wären, so würde man als den, den gefundenen Verhältnissen ungefähr auch entsprechenden Ausdruck C15 H12 O5 aufgestellt haben, C = 66,17, H = 4,41 % berechnet. Formeln sind aber vollkommen falsch und man sieht hieraus, wie unsicher es ist, mit Zuhülfenahme vermeintlicher, oder selbst wirklich beobachteter Umsetzungserscheinungen und der procentischen Zahlen, rationelle Formelausdrücke aufzustellen. Der vorliegende Fall erregt noch desshalb besonderes Interesse, weil die gegebenen, analytischen Zahlen infolge der ausgesprochenen Eigenthümlichkeit des Farbstoffs von seinen Lösungsmitteln etwas und hartnäckig zurückzuhalten, nicht correct waren. Es verdient indessen der Erwähnung, dass A. Baeyer an derselben Stelle zuerst die Möglichkeit der Bildung verschiedener Körper durch den Kolbe-Schmitt'schen Process hervorgehoben hat.

¹⁾ S. oben.

Mit den Resultaten von Dale und Schorlemmer standen die von H. Fresenius 1 erhaltenen in Widerspruch. Der Letzte hatte sein Untersuchungsmaterial selbst im Kleinen bereitet und es stellte sich heraus, dass jene eine, wahrscheinlich noch Wasser und Essigsäure haltige Substanz verbrannt hatten. In der That fanden D. und S. 2 in späteren Versuchen, dass ihr mehrfach gereinigtes und umkrystallisirtes Aurin, bei 110° C. getrocknet der Formel: $C^{20} H^{14} O^{3} + 2 H^{2} O (5.32^{\circ})_{0}$ entspräche, während Fresenius für sein bei 100°C. getrocknetes, krystallinisches Präparat fand: C40 H38 O11 = 2 (C20H14O8 + 21/2 H2O). Beide Verbindungen werden durch nascirenden Wasserstoff in farblose, sogen. Leuko-Körper übergeführt, dagegen lässt sich das Aurin der beiden ersten ohne Zersetzung bis auf 200° erhitzen, indem die letzten Antheile Wasser erst zwischen 140 - 180° entweichen; und zeigt das Corallin von Fresenius, mit Schmelzpunkt 156°, schon bei 170° Zersetzungserscheinungen. (14,8°/0 Verlust, 2¹/2 H° O = 12,96 %.)

Die eigenen Resultate habe ich damals nicht veröffentlicht, weil ich der jetzt aufgegebenen Meinung war, es könnten Sulpho-haltige Mittelstufen im Spiele sein und sich isoliren lassen. Ich gebe im Folgenden meine Beobachtungen und Resultate, die mit denen von Fresenius nahezu übereinstimmen.

Man erhält ein um so reineres und reicheres Product, je reiner die angewandten Substanzen — in erster Linie das Phenol — sind, indem man das von Kolbe gegebene Verhältniss: 1,5 Phenol, 1 kryst. Oxalsäure, 2 engl. Schwefelsäure festhält, wie auch Fresenius bestätigt. Ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure und Oxalsäure befördert die Reaction, es ist zweckmässig die Temperatur nicht über 140° zu erhöhen, dann ist in etwa 10 Stunden bei Anwendung von 100 g. Phenol die Masse zähflüssig und zur weiteren Behandlung fertig geworden. Durch wiederholtes Auskochen mit

¹⁾ J. f. pr. Ch. (2), 3. 477 und 5. 184. — Chem. C.-Bl. 1871. 502 und 1872. 290.

²⁾ Berl. Ber. IV. 574. und 971. — Chem. C.-Bl. 1872. 100.

Wasser und Decantiren der gelbgefärbten Flüssigkeiten kann man das grünschillernde, in dünnen Schichten kirschroth durchscheinende Farbharz von Schwefelsaure fast ganz, von Phenolsulphosäuren und anderweitigen Umsetzungsproducten zum grössten Theil befreien. Der Gehalt an Schwefel überhaupt beträgt sodann im Rohproduct noch immer zwischen 3 und 4%, wie sich an Proben verschiedener Schmelzen erwies, während Barytsalzlösungen in den angesäuerten alkoholischen Lösungen keinen Niederschlag mehr hervorriefen. Durch wiederholtes Auflösen in heisser, verdünnter Natronlauge, Fällen durch Salz- oder Essigsäure wurde der Schwefelgehalt bis auf 0,25 % etwa heruntergebracht, war aber durch weitere Behandlung nicht völlig zu entfernen. Dieser Umstand mag die Veranlassung zu den so abweichenden Resultaten früherer Elementaranalysen gewesen sein, insofern der Schwefelgehalt als Maass der Verunreinigung gelten kann. Hierauf kann man auch, wenn es sich um das Herkommen eines Handelsproductes handelt, zurückgehen: Eine Probe englischen Aurins, welches kaum Spuren Asche lieferte, enthielt gegen 5%, eine Probe Leipziger Fabricats - wie es schien, eingedickte Natronlösung - gegen Mag man nun übrigens nach der Me-6% Schwefel. thode von Fresenius, mittels Darstellung der siaverbindung, Zerlegung durch Chlorammonium u. s. w., oder mag man nach Dale und Schorlemmer von einer ammoniakalischen Alkohollösung 1 ausgehen, es gelingt immerhin nicht ganz die Sulphoverbindungen zu entfernen, wenn schon die minimalen Spuren auf die Analyse ohne Einfluss sein mögen. Die übrigens vortreffliche Reaction mit Ferridcyankalium ist, wie Versuche ergaben, nicht mehr recht sicher bei einem Schwefelgehalt von 0,25 % abwärts.

Da der Farbstoff durch Kohlensäure aus alkalische Lösungen zum Theil gefällt wird, so nahm ich den durc Natronlauge u. s. w. annähernd gereinigten in Ammoniak wie

¹⁾ Die Ammoniakverbindung des selbstbereiteten Corallins schie sich, selbst aus concentrirten Lösungen, nicht so schnell ab, wie Dale u Schorlemmer bei gleicher Behandlung des Aurins angeben.

der auf und leitete so lange Kohlensäure ein, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Man erhält so etwa ein Viertel des gelösten Farbstoffs wieder, kann aber die restirende Lösung mit weniger reinem Material weiter verarbeiten. Der Farbstoff fällt flockig und lässt sich ohne grossen Verlust waschen. Nachdem man längere Zeit bei 100° getrocknet, wobei Ammoniak resp. Carbonat entweicht, löst man in Alkohol. Es bilden sich zunächst undeutlich krystallinische Krusten, die wiederholt umkrystallisirt, zuletzt in haarförmigen, büschelund ruthenförmig gruppirten Nadeln erscheinen. Aus starker Essigsäure und selbst aus Eisessig konnte ich keine so deutlich gebildeten Krystallisationen erhalten, die niedergefallenen Schüppchen zeigten eine dunklere Reflexfarbe als die aus Alkohol gewonnenen Krystalle. Aehnliches Verhalten zeigten stark concentrirte alkoholische Lösungen.

Den Schmelzpunkt der krystallinischen Substanz fand ich zu 154—155°, etwas niedriger erschien der Schmelzpunkt der aus ammoniakalischer Lösung gefällten, über Schwefelsäure getrockneten Masse. Fresenius fand 156°. Ich führte die Schmelzpunkt-Bestimmungen in ausgezognen Röhrchen aus und notirte den Punkt, wo die Masse ein von oben und unten eingedrücktes, hellroth durchsichtiges Säulchen darstellte.

Der Elementaranalyse wurden unterworfen: a) das durch Kohlensäure aus ammoniakalischer Lösung gefällte, b) das aus dem oben erwähnten Leipziger Fabrikat in gleicher Weise behandelte, aber jedenfalls nicht völlig reine, c) das aus Alkohol mehrfach umkrystallisirte Präparat. Alle drei Proben waren in feingepulvertem Zustande gegen fünf Stunden einer Temperatur von 100 — 105° ausgesetzt und dann über Schwefelsäure gestellt worden.

| a) | I. | 0,2248 | g. | gaben | 0,1008 | H^2 | 0 | \mathbf{und} | 0,5616 | co |
|------------|------|--------|----|-------|--------|-------|---|----------------|--------|----|
| | II. | 0,1746 | - | - | 0,0796 | - | | - | 0,4362 | - |
| b) | I. | 0,1868 | - | - | Q.0856 | - | | • | 0,4684 | - |
| c) | I. | 0,2307 | - | - | 0,1064 | - | | - | 0,5842 | - |
| - | II. | 0,1550 | - | - | 0,0795 | - | | - | 0,3932 | - |
| | III. | 0.2115 | _ | - | 0.1054 | _ | | - | 0.5403 | _ |

Hieraus berechnen sich folgende Procentverhältnisse:

a. b.
I. II. I.
$$C = 68,13 \dots 68,33 \dots 68,33$$

$$H = 4,98 \dots 5,06 \dots 5,09$$

$$O = 26,89 \dots 26,61 \dots 26,58$$
c.
I. II. III. Mittel aus c.
$$C = 69,06 \dots 69,18 \dots 69,67 \dots 69,30$$

$$H = 5,12 \dots 5,69 \dots 5,54 \dots 5,45$$

$$O = 25,82 \dots 25,13 \dots 24,79 \dots 25,25$$

a, II. und c, III. wurden mit Bleichromat, die übrigen mit Kupferoxyd und folgendem Sauerstoffgasstrom ausgeführt.

Wenn man aus ersichtlichen Gründen von der Verwerthung der drei ersten Analysen absehen muss, so stimmen hingegen die drei letzten c) I., II., III. so vollkommen mit der Fresenius'schen Formel C40 H38 O11 überein, dass die Identität der beiderseits untersuchten Substanzen gar nicht Für jenen Ausdruck berechnet sich mehr zu bezweifeln ist. C = 69,16 und H = 5,45 %. Die Resultate einiger Verbrennungen, die ich mit aus Essigsäure niedergefallener Substanz vornahm, gaben für C zu geringe, für H sehr variable Grössen, eine Erfahrung, die Dale und Schorlemmer, wie oben bemerkt, auch beim Aurin machten, und welche beweist, dass der krystallinische Zustand -- obwohl schwer zu erhalten - hier noch nicht genügend die Reinheit der Substanz verbürgt.

Aus den verschiedenen Formen: Flocken, Krystalle und Harz, welche der Farbstoff zeigt, konnte auf einen wechselnden Wassergehalt geschlossen werden. Trocknungsversuche, die ich zur Ermittelung dieser Verhältnisse anstellte, wurden in der Weise ausgeführt, dass ein trockner Luftstrom über die Substanz geleitet wurde. Dieselbe befand sich in einem Röhrchen, eingesenkt in einem Luftbade, dessen Temperatur durch einen Dreiflammenbrenner gut zu reguliren war, Substanz und Quecksilberkugel in gleicher Höhe. Bei allen beobachteten Temperaturen bis auf 165° liess sich so ein

constantes Gewicht erreichen, bis auf Schwankungen um einige Decimilligramme. Mit folgendem Resultat wurde zunächst mittelst Kohlensäure gefalltes, andauernd bei 100 — 105° getrocknetes Corallin untersucht. 0,6769 g. zeigten einen constanten Gewichtsverlust von:

```
0.0333 = 4.93 \% bei 105 - 120 \% C.

0.0351 = 5.18 - 120 - 155 \% - 0.0368 = 5.43 - 155 - 170 \% - 0.0425 = 6.27 - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 170 - 175 \% - 175 \% - 170 - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \% - 175 \%
```

Das in einem vorgelegten Kugelröhrehen aufgefangene Wasser war ungefärbt, geschmacklos, geruchlos und von neutraler Reaction bis zu 155° (Schmelzpunkt). Nicht so bei 170 und 175°, wo neben einigem Wasserverlust ein deutlicher Phenolgeruch bemerklich wurde und es würde der Gewichtsverlust bei 175° noch grösser gewesen sein, wenn sich nicht im oberen, kühleren Theile der Trockenröhre ölige Tröpfehen (Phenol?) verdichtet hätten.

Als ich in gleicher Weise, vorgetrocknete, aus Alkohol krystallisirte Substanz behandelte, ergaben 0,840 g. bei:

```
120 - 125^{\circ} C. einen Verlust von 0.0463 = 5.51^{\circ}/_{0} und 153 - 155^{\circ} - - - 0.0377 = 4.48 -
```

Dagegen verloren 0,536 g. aus Essigsäure niedergefallene Substanz 0,0644 = 12,01 % bei 155°; das aufgefangene Wasser war schwach sauer und es beweist somit auch dieser Versuch, dass Essigsäure nicht als letztes Lösungsmittel zu verwenden ist behufs der Reindarstellung des Corallins. In allen diesen Versuchen wandte ich fein verriebenes Material an, dem Schmelzpunkt nahe färbte es sich dunkler und frittete gewissermaassen vor dem Schmelzen zusammen.

Für den ersten Versuch stellte sich der Gesammtverlust auf $21,81^{\circ}/_{0}$ bei 175° , auf 15,54 bei 170° , auf 10,11 bei 155° . Desgleichen betrug der Gesammtverlust der krystallisirten Substanz bei 155° fast genau $10^{\circ}/_{0}$, welche man als reines Wasser und ohne den Zusammenhang der Verbindung zu zerstören — ausgetrieben, ansehen muss. Fresenius fand bei 156° , dem Schmelzpunkt seines Corallins, $9,8^{\circ}/_{0}$ und bei

ren von CO, Hauptmasse CO² und Luft. Die obere Zahlenreihe unter A. B. C., giebt die C. C. vor, die untere nach der Absorption der CO² durch Kali an.

- II. Gas bei 125 130° C., die Oxalsäure fast ganz aufgelöst, Wassertropfen im Gasleitungsrohr, Geruch nach Phenol, Rest: reine Luft.
- III. Gas bei 135-140°C., Phenol und viel Wasser gehen über, Rest: reine Luft.
- IV. Gas bei 145 150° C., Masse wird dunkler, bei noch andauernder Gasentwicklung. In Versuch "C" Spuren von CO, sonst Rest: reine Luft.
- V. Gas bei 150 160° C. Gasentwicklung wird spärlicher, die Masse wird braun bis schwarz, wirft
 grosse Blasen auf. Neben Wasser und Phenol auch Spuren von SO² und endlich überall die CO-Flamme.

| | A. | В. | C. |
|------|------|------|------|
| I. | 29,5 | 21,0 | 36,0 |
| | 13,5 | 11,9 | 24,7 |
| II. | 40,2 | 32,0 | |
| | 10,4 | 6,4 | |
| III. | 35,5 | 37,2 | |
| | 8,0 | 6,3 | |
| IV. | 14,0 | 27,1 | 39,7 |
| | 3,5 | 10,0 | 14,6 |
| v. | 11,4 | 20,2 | 15,2 |
| | 9,0 | 16,6 | 13,5 |

Das Auftreten von Kohlenoxyd im Anfang der Reaction erklärt sich durch die schon bei niederer Temperatur beginnende Zerlegung der $C^2H^2O^4$ durch SO^4H^2 , respective durch C^6H^4 $<_{OH}^{SO^3H}$, ehe noch die Bildungswärme des Farbstoffs erreicht wird.

Bei 150° und darüber scheint eine Rückzersetzung des Farbstoffs, z. Th. unter Rückbildung von Sulphophenolen, z. Th. von anderen, sehr merkwürdigen schwefelhaltigen Gruppen 1 der Fettreihe, vor sich zu gehen. Es ist nicht unwahr-

¹⁾ In den Mutterlaugen, aus denen das Corallin sich abgeschieden, fand Alfraise Paräthionsäure. Comaille stellte davon unter andern zwei

scheinlich, dass eine Rückbildung des Farbstoffs schon die noch unvollendete Hauptreaction begleitet: darum ist vielleicht das Nachdunkeln nicht ganz reinen Corallins in alkalischer Lösung auf Zusatz von Ferridcyankalium verursacht eher durch das Vorhandensein solcher Rückbildungsproducte, als sogen. Leukoverbindungen, wie andrerseits behauptet worden ist und wofür sich eine plausible Reductionsreaction schwer auffinden lässt.

Man hat bei der Entstehung des Corallins nach Kolbe die sichere Beobachtung festzuhalten, dass das Kohlenoxyd in statu nascenti mit dem Phenol sich vereinigt, wie dies aus obigen Versuchen (gasometrischen) hervorgeht und wie es noch besonders schlagend H. Fresenius 1 durch Anwendung von CH²O² für C²H²O⁴ bewiesen hat. Ob man nun die Bildung des Farbstoffs aus einer einfachen Kohlenoxydaddition unter Wasserabscheidung und Condensirung mehrerer Phenole herleiten will (Dale und Schorlemmer), oder ob man nach Kolbe 2 die Einwirkung der Phenolsulphosäure auf Oxalsäure der des Glycerins vergleichend, formylirtes Phenol als letztes und in Frage stehendes Product annehmen mag, - das ist den analytischen Ergebnissen der bei 100° getrockneten Substanz gegenüber fast gleich und in gleicher Weise anschaulich: die Anschauung jener repräsentirt sich in der Formelgleichung:

 $3 C^6 H^6 O + 2 CO = C^{20} H^{14} O^3 + 2 H^2 O$ resp. $2 \frac{1}{2} H^2 O$, — dieser, indem er allerdings den niedersten Gehalt an C und H

Bleisalze dar: 2 (C⁴ H⁵ O⁷ S³) 3 PbO + 4 aq. und C⁴ H⁵ O⁷ S³ PbO. HO. *) — Ferner fand der Letzte noch die Thioamylsäure, isomer der Sulphamylsäure, deren Barytsalz: C¹⁰ H¹¹ O⁷ S² BaO + ¹/₂ HO. Wahrscheinlich beruht diese interessante Nebenreaction auf der Ueberführung aromatischer Complexe in solche der Fettreihe. Compt. rend. 75. 1630.

¹⁾ H. Fresenius, indem er statt C⁵H⁵OH anwandte Anisol C⁶H⁵OCH³ und Phenetol C⁶H⁵. OC³H⁵ erhielt ebenfalls rothe Farbstoffe, die er für identisch dem Corallin nimmt, obwohl sie eher für Homologe desselben zu halten sein möchten. J. f. pr. Chem. (2) 5, 184.

²⁾ J. f. pr. Chem. (2) 5, 208.

^{*)} Q = 8.

unterlegt, interpretirt den Vorgang durch: $C^6 H^5 OH + CO$ = $C^6 \begin{Bmatrix} H^4 \\ HCO \end{Bmatrix} OH$. (ber. C = 68,89. H = 4,90).

Doch ist die Auffassung Kolbe's infolge der Wasserabscheidung bei relativ niedriger Temperatur, ohne dass Zersetzung eintritt, nicht wohl zuzulassen. Bei Verlust von 1 Mol. = 14,91 % H²O würden nach den obigen Erfahrungen schon eingreifende Zersetzungserscheinungen sich zeigen, die Substanz müsste weit über den Schmelzpunkt erhitzt werden und ein schwer zu deutender Rest von C³H²O zurückbleiben. Zudem ist man geneigt, im Vergleich zu andern, genauer bekannten Farben und Färbungen aromatischer Körper, die Eigenschaft: nur gewisse Strahlen zu reflectiren, aus der Zusammenfassung mehrerer Gruppen zu erklären, während hierfür ein Isomeres des Salicylaldehydes und der Benzoësäure jeder Analogie entbehren dürfte.

Aus den analytischen Daten von H. Fresenius und mir wird man als nächsten empirischen Ausdruck C⁴⁰ H⁸⁸ O¹¹ abzuleiten haben.

 $3\,\mathrm{H}^2\,\mathrm{O}$ sind nun hierin = 7,77 %, ein viertes H²O kann der Substanz selbst durch andauerndes Schmelzen, wie es scheint — nur unvollständig entzogen werden; 12,5 % Wasser, die 5 H²O entsprechen, gehen ohne beginnende Zerstörung nicht weg. Man muss sich daher entschliessen die ersten $3\,\mathrm{H}^2\,\mathrm{O}$ als Krystallwasser, die letzten 2, soweit es zulässig von einem fünften H²O zu reden — ihrem Verhalten gemäss als enger gebunden zu betrachten. Die Entstehung des Corallins liesse sich dann ausdrücken, wie folgt:

$$4CO + 6C^6H^6O + H^2O = C^{40}H^{32}O^8 + 3H^2O.$$

Der Ausdruck zur Rechten halbirt, ergäbe für das krystallisirte Corallin die Formel: $C^{20} H^{16} O^4 + 1 \frac{1}{2} H^2 O$. Formel $C^{20} H^{16} O^4$ würde, wie aus den Trocknenversuchen hervorgeht, am meisten dem bis zum Schmelzen erhitzten Corallin entsprechen, welches noch eine ausgezeichnete Azulinreaction giebt, während ein bei 165° erhitztes Material, etwa $C^{20} H^{14} O^3$ entsprechend, dies Kennzeichen der Ursprünglichkeit nicht mehr zeigt.

Trotz der weiten Differenz der beobachteten Schmelzpunkte des Corallins und Aurins, möchte man einstweilen noch immer geneigt sein, die Identität ihrer Substanz bei verschiedener, an Allotropie erinnernder Erscheinungsform festzuhalten: so zwar dass es gelingt den Körper "Aurin" $C^{20} H^{14} O^3$ unter gewissen Bedingungen abzuscheiden, während unter andern derselbe unabänderlich an 1 Mol. Wasser gebunden als "Corallin" $C^{20} H^{16} O^4 = C^{20} H^{14} O^3 + H^2 O$ gewonnen wird.

Azulin,

oder Azurin stellten zuerst dar die lyonnaiser Fabrikanten Guinon, Marnas und Co., ¹ indem sie auf ein Theil Corallin 4 Theile Anilin einwirken liessen, etwa bei der Siedhitze des letzteren. Hierbei resultirt der schon mehrfach erwähnte blaue Farbstoff, der im gereinigten Zustande einen goldfarbenen Schimmer zeigt, auf Geweben sehr satte, aber nicht so brillante Töne erzeugt wie das Anilinblau.

Indem ich in denselben Mengenverhältnissen ziemlich reines, aber nicht krystallinisches Corallin mit Anilin behandelte, gelang es leicht in einem Kolben mit Destillirvorrichtung hinreichende Mengen des Farbstoffs zu gewinnen. Das Corallin löst sich schon in der Kälte mit rothbrauner Farbe im Anilin auf, im Verlauf der Reaction wird die Lösung beim Erwärmen bis auf 1800 immer dunkler, dann violett und endlich rein blau. Bei niedrigerer Temperatur und augenscheinlich reiner erhält man den Farbstoff unter Druck, in zugeschmolzenen Röhren. Es ist ohne bemerkenswerthen Einfluss, Eisessig oder Benzoësäure dem Ansatz zuzu-Ein überhitztes Corallin liefert, wie erwähnt, kein Azulin mehr, sondern dunkelbraune bis schwarze, harzige Producte, desgleichen die aus carbolsaurem Kalk entstandene Rosolsäure. Pheno-Chinon (Wichelhaus), Phtaleïn Vom (Bayer), Rosolsäure aus Rosanilin (Caro, Liebermann, Fresenius) ist nicht bekannt, ob sie ähnliche Reactionen geben. 2

Jahresb. d. Fortsch. Chem. 13, 719 u. 15, 699. — Chem. C.-Bl. 1868, 1081. — 2) Bezügl. des Aurins siehe die Nachschrift.

Wenn man die vom überschüssigen Anilin gelöst gehaltene Blaulösung mit absolutem Alkohol übergiesst, so scheiden sich nach einiger Zeit, mehr oder weniger, weisse Nadeln von Anilinsulfat aus, die auf dem Filter zurückbleiben.

Hierbei war in der Regel das verwendete Corallin von Schwefelsäure scheinbar ganz rein, und möchte man deren Regeneration aus den hartnäckiger zurückgehaltenen Sulphoverbindungen annehmen. Die alkoholische Lösung lässt den Farbstoff in feinen Flocken fallen auf hinreichenden Wasser-Ein so ausgefälltes Product wurde einige Male abwechselnd mit verdünnten Säuren und verd. Natronlauge Dieselben sind bei einer Digestionswärme bis behandelt. 70° C. ohne Einfluss auf den Farbstoff. In den sauren Auszügen findet sich Anilin, in den alkalischen Phenol wieder. Ins Destillat gehen ausser Spuren von Anilin über, Wasser und wiederum Phenol. Die Menge des letzteren deutet darauf hin, dass es nicht von Verunreinigungen des Corallins, sei es durch Spuren von Phenol selbst oder von Phenolsulphosäuren, herrühren kann; vielmehr muss man, da der Process im Uebrigen ohne jede Nebenerscheinung (Gasentwicklung) verläuft, schliessen, dass das Auftreten von Phenol und Wasser für die Reaction der Blaubildung von specifischer Bedeutung sind.

Aether, der vom Farbstoff je nach der Darstellung mehr oder weniger aufnimmt, färbt sich damit braungrün und hinterlässt einen schwarzgrünen, pulverigen Rückstand. Die schwach violettroth gefärbten, alkalischen Auszüge lassen auf Zusatz von Säuren violettrothe Flocken fallen, die in Lösung denselben Farbenton zeigen, wie die oben erwähnte Uebergangsfarbe bei Bildung des Azulinblaus. Da von verschiedenen Darstellungen verschieden viel von diesem und von dem in Aether löslichen erhalten wurde, so galt es die Bedingungen festzuhalten, unter welchen diese als Durchgangsstufen aufzufassenden Verbindungen am wenigsten gebildet würden.

Dies war der Fall, wenn man entweder in zugeschmolzenen Röhren bei 170—175° mit der 4 fachen Menge Anilin arbeitete, oder im Kolben mit der 8—10 fachen. Letzteres Verfahren, als das bequemere, wurde festgehalten und auf diese Weise aus 20 g. lufttrockenem, durch CO² aus ammoniakalischer Lösung abgeschiedenem Corallin und ca. 160 g. Anilin (4—5 Stunden bei 175°—180°) wurden gegen 21 g. einmal mit Alkohol und einmal mit Säure behandelten Rohproductes gewonnen, eine Menge, die sich durch weitere wechselnde Behandlung mit Säuren und Alkalien, Ausziehen mit Aether u. s. w. bis auf 18 g. verminderte.

Der Farbstoff löst sich auch in Chloroform und Amylalkohol, ist indessen von diesen Lösungsmitteln schwer wieder völlig zu befreien. Desgleichen wird er von concentr. Essigsäure, concentr. Lösungen von Oxalsäure und Weinsäure Conc. Schwefelsäure löst ihn, je nach der aufgenommen. Reinheit, mit brauner bis hyanzinthrother Farbe auf, welche Lösung, wenn nicht erwärmt, auf Zusatz von Wasser ihn unverändert wieder fallen lässt; andernfalls scheinen sich Sulphosäuren zu bilden von dem allgemeinen Charakter der entsprechenden Verbindungen des Anilin- und Indigoblaus. Conc. Salpetersäure giebt beim Erwärmen eine grüne Lösung, aus der auf Wasserzusatz gelbbraune Flocken fallen und welche, auf dem Wasserbade verdunstet, eine z. Th. krystallinische, braungelbe Masse, von schwach explosiver Eigen-Conc. alkalische Lösungen färben sich schaft zurücklässt. violettroth damit und zerstören den Farbstoff beim Kochen. Nascirender Wasserstoff verändert die blauviolette Lösung in Essigsäure in eine hellgrüne bis farblose.

Um für die Elementaranalyse möglichst reines Material zu gewinnen, wurde folgendermaassen verfahren: Der von Anilin und Phenol befreite Farbstoff wurde einige Male mit kaltem Aether ausgezogen, sodann in starker Essigsäure bei mässiger Erwärmung aufgenommen; das hieraus nach längerem Stehen zum Theil herausgefallene wurde wiederholt mit verdünnter Lauge und verdünnter Salzsäure, schliesslich mit Ammoniak (verd.) behandelt, endlich der ausgewaschene Rückstand in Alkohol gelöst. Aus den übersättigten Lösungen schied sich der Farbstoff in harten, feinkörnigen Krusten und Schüppehen ab, die aber selbst nach 6facher Behandlung mit

Alkohol keine deutlich krystallinische Textur erkennen liessen. So blieben von den 18 g. 11 g. einer Masse, von der Farbe des sublimirten Indigoblau's. Dieselbe verbrannte mit russender Flamme, ohne Asche zu lassen, sie war frei von Schwefel, was bei dem mit couc. Schwefelsäure behandelten Farbstoff schwer zu erreichen ist; der Schmelzpunkt liegt bei 146°, höher erwärmt zersetzt sich die Substanz, röthliche Dämpfe ausstossend und hinterlässt eine pechartige Masse. Mehrere Proben verschiedener Darstellungen, getrocknet bis zu 140° zeigten kaum merklichen Verlust, zwei andere indessen je einen von 4,47 und 6,5% dabei aber zeigte sich ein deutlicher Geruch nach Alkohol. Von einem der Verbindung eigenthümlichen Wassergehalt kann daher nicht die Rede sein.

Die der Verbrennung zu unterwerfende Substanz wurde andauernd bei 120° getrocknet. Es gelang nicht den Stickstoff nach Will und Varrentrapp zu bestimmen. Es gehen neben geringen, wechselnden Mengen von Ammoniak — höchstes Quantum etwa ein Drittel des Stickstoffs nach Dumas'scher Methode — Anilin und farbige Theere in die Vorlage über.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und frisch reducirten, vorgelegten Kupferdrehspähnen ausgeführt.

- 1) 0,1705 g. gaben Stickgas = $11^{\circ\circ}$ bei 19,5° C. und 757,5 m Dr. = 0,012573 g. N = $7,37^{\circ}/_{0}$.
- 2) 0,2584 g. gaben Stickgas = 15,5 bei 20°C. u. 756,35 $^{\rm m}$ Dr. = 0,017646 g. N = 6,82 $^{\rm o}/_{\rm o}$.
- 3) 0,2020 g. gaben Stickgas = 12,8 bei 20° C. und 755.5 mDr. = 0,014554 g. N = 7.20%.

In Erwägung der Schwerverbrennlichkeit der Substanz dürfen die Ergebnisse mit dem höheren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt als die correcteren gelten, es ergeben sich folgende Verhältnisse:

gefunden: berechnet:
C =
$$79,23 - 6,6025 - C^{26} = 79,18 \%_0$$
.
H = $5,82 - 5,8200 - H^{22} = 5,58 - M$
N = $7,37 - 0,5264 - M^2 = 7,10 - M$
O = $7,58 - 0,47375 - M$ = $8,14 - M$

Die Entstehung des Azulins lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{array}{c} C^{20}H^{16}O^4 + 2C^6H^7N = C^{26}H^{22}O^2N^2 + C^6H^5OH + H^2O, \text{ od.:} \\ (C^{20}H^{14}O^3 + H^2O) + 2C^6H^7N = \dots & \dots & \dots \end{array}$$

Letztere Schreibweise ist auf Grund der Bildungsproducte vorzuziehen und schliesst gleichzeitig die Möglichkeit nicht aus, dass auch aus dem Aurin von Dale und Schorlemmer dasselbe Azulin gebildet werde, selbst wenn jenes, wie voraussichtlich, der Formel C²⁰ H¹⁴ O³ entspricht: Angenommen, es treten zwei Mol. Anilin als Diphenyldiamin an das Aurin unter Rückbildung von Phenol, so liesse sich folgende, allerdings discutable Gleichung aufstellen:

$$CO \xrightarrow{C^6 H^5}$$

$$CO \xrightarrow{C^6 H^5 OH + (C^6 H^5)^2 H^4 N^2}$$

$$CO \xrightarrow{C^6 H^5}$$
Aurin.
$$CO \xrightarrow{C^6 H^5}$$

$$CO \xrightarrow{C^6 H^5}$$

$$CO \xrightarrow{C^6 H^5}$$
Azulin.

Wollte man obigen Ausdruck für das Azulin auf $C^{18}H^{11}ON$ vereinfachen, so würde der für die rothen Farbstoffe eigenthümlich befundene Zusammenhalt durch 2 CO aufgehoben werden, es würde je ein Anilinrest an je eine Affinität eines andern CO nach Austritt des Phenols zu binden sein und z. B. für das Corallin sich folgender Formelausdruck ergeben:

$$\begin{bmatrix} CO & C^{6} H^{5} \\ CO & C^{6} H^{3} OH + H^{2}O \\ CO & C^{6} H^{5} \end{bmatrix} + 2 C^{6} H^{7} N$$

$$= 2 CO < C^{6} H^{5} \\ CO & C^{6} H^{5} \\ CO & C^{6} H^{5} OH + H^{2}O.$$

Vor Feststellung der molecularen Grösse des Corallins, resp. des Aurins lässt sich indessen weder eine klare Vorstellung von der Bildung, noch ein endgültiger Formelausdruck des Azulins gewinnen.

Mir bleibt am Schlusse dieser Mittheilungen noch die angenehme Pflicht übrig, dem Herrn Prof. E. Reichardt meinen Dank abzustatten für das freundliche Interesse, welches er an diesen, in seinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen bewiesen hat.

Nachschrift.

Zur Zeit, als ich mit dem Abschluss des vorstehenden Berichtes beschäftigt war, erschienen in den Annalen ausführlichere Mittheilungen von Dale und Schorlemmer 1 über das Aurin und später auch über einen aus Aurin und Anilin dargestellten Körper, der mit dem von mir als "Azulin" beschriebenen übereinkommen dürfte; ihn in zweifelloser Reinheit zu erhalten, ist auch jenen nicht gelungen. Für das Aurin halten sie mit gutem Grund die Formel: C20 H14 O8 fest, geben allerdings an, dass sie nicht unerheblich vom Kolbe-Schmitt'schen Verfahren abgewichen sind. So wird es wahrscheinlich, dass ein Gemenge zweier Isomeren oder zweier in naher Beziehung stehender Körper gebildet wird, in welchem je nach Maassgabe der Temperatur und Einwirkungsdauer bald der eine, bald der andere überwiegt. Diese Idee ist zuerst kürzlich von Zulkowsky? ausgesprochen worden und hat derselbe bereits - wie es scheint mit Glück - die

¹⁾ Ann. Ch. Ph. N. F. XC. 3, 279, — 2) Berl, Ber. X.

experimentelle Bestätigung begonnen. Er fand, dass im Process Kolbe-Schmitt zwei Körper (isomere?) entstehen, welche durch Behandlung mit Natriumbisulfit und Magnesia getrennt werden: 1) die krystallisirende Rosolsäure (Aurin, Corallin z. Th.?), und eine bislang immer amorph erhaltene, von Zulkowsky "Pseudorosolsäure" genannte Substanz. Diese Verbindung ist dieselbe nach Z., welche in der interessanten Reaction von Schwefelsäure auf Salicylaldehyd erhalten wird. Liebermann und Schwarzer, ¹ die Entdecker dieser Reaction, stellten ferner durch Erwärmen von Phenol und Salicylaldehyd mit Schwefelsäure, die eigentliche Rosolsäure (Aurin) dar: C⁶ H⁶ O + 2 C⁷ H⁶ O² = C²⁰ H¹⁴ O³ + 2 H² O, dieselben fanden die Eigenschaften der so erzeugten Verbindung in vollkommener Uebereinstimmung mit dem Körper von Dale und Schorlemmer.

Zulkowsky ² hat schon früher, auf die inzwischen auch von O. und E. Fischer ³ gestützte Anschauung hingewiesen: dass Rosaniline und Rosolsäuren als Triamide und Trihydroxyle eines Kohlenwasserstoffs C¹⁸ H ¹⁸ aufzufassen seien. Thatsächlich haben O. und E. Fischer, durch eine bemerkenswerth modificirte Behandlung azotirten Leukanilins — Behandeln mit HNO² in conc. Schwefelsäure, Zerlegen durch siedenden Alkohol, einen Kohlenwasserstoff erhalten: C²⁰ H¹⁸, Smpt. 36⁹, Sdpt. weit über 360⁹.

Selbstverständlich geschieht diese späte Veröffentlichung der eigenen Untersuchungen und Beobachtungen weniger ihrer selbst willen, als um daranzuschliessen ein Bild des stetigen Fortschritts in der Bearbeitung der so vielseitig ventilirten Frage nach der Constitution der Rosolkörper. Die Lösung dieser Frage, die gerade durch die Untersuchung der unter dem Namen "Rosolsäuren" bezeichneten Verbindungen eine wesentliche Forderung erfahren hat, scheint jetzt einem gewissen Abschluss nahe zu sein und möchte um deswillen

Berl, Ber. IX. 800. — 2) Berl. Ber. IX. 1073. — Siehe auch:
 Ber, der kais. Akad. d. Wiss. Wien LIX. Bd. — 3) Berl. Ber. IX. 891.

die versuchte Zusammenfassung des bezüglichen Materials vielleicht nicht unwillkommen sein.

Weitere Untersuchungen auf Grund der früheren fortzuführen, wie ich beabsichtigte, war ich durch andere Thätigkeit zu sehr in Anspruch genommen.

Jena. Februar 1877.

Ueber die Färbungen des Pfefferminzöles durch Chloralhydrat.

Von Dr. M. Dunin von Wassowicz, Mag. d. Pharm. und appr. Apotheker.

In dieser Zeitschrift machte vor einigen Jahren Dr. C. Jehn 1 über eine von ihm beobachtete Rothfärbung des Chloralhydrats mit Pfefferminzöl Mittheilung. Hager 2 erklärte dieselbe alsbald für eine irrthümliche Behauptung, während Hr. Professor Flückiger in seinem Artikel über Pfefferminzöl 3 dieser Reaction zwar erwähnte, jedoch mit dem Bemerken: "er habe nur eine gelblich-braune Färbung erzielt. Einige Monate darauf veröffentlichte Dr. C. Jehn einen zweiten Aufsatz 4 über diesen Gegenstand, in welchem er seine frühere Behauptung aufrechthaltend hinzufügt, dass es hauptsächlich das französische Pfefferminzöl ist, welches mit Chloralhydrat zusammengebracht, alsbald röthlich, indem zunächst die Chloralhydratkrystalle einen röthlichen Ton annehmen, allmählich dunkler und zuletzt besonders beim Erwärmen fast kirschbraun wird: das deutsche Oel liefere nur eine hellbräunliche Färbung, ebenso das selbst dargestellte, während beim englischen Oele die Färbung noch schwächer hervortritt.

In Tarnowitz (Ob.-Schlesien) hatte ich, da mir dortselbst die besten im Handel vorkommenden Pfefferminzölsorten zu

¹⁾ Arch. d. Pharm. Band 203 (III. Reihe. 3. Bd.) 1. Heft.

²⁾ Commentar z. Pharmacop, Germanic. Berlin 1874. Bd. 2. S. 491.

³⁾ Pharmac. Handelsblatt (Beilage z. Pharm. Zeitg.) Bunzlau 1874.

^{. 4)} Arch. d. Pharm, Band 205 (III. Reihe. 5. Band.) IV. Heft. Seite 326 — 328.

TO A STATE OF THE PARTY OF THE

Gebote standen, Gelegenheit gehabt zu mindestens zwanzigmal diese Probe anzustellen. Hierbei beobachtete ich sofort nach dem Zusammenbringen der besagten Producte keine Färbungen, später aber nur sehr undeutliche, keineswegs den von Herrn Dr. J. beschriebenen gleichende, ausgenommen bei dem deutschen Oele, das in der That gelblich-braun wird und diese Färbung eine geräumige Zeit behält.

Obwohl überzeugt, dass alle von mir angewandten Producte eine ausgezeichnet reine Waare gewesen, bemühete ich mich doch sämmtliche im Handel vorkommenden Pfefferminzölsorten aufzutreiben, um mit allen gleichzeitig experimentiren zu können.

Endlich gelang es mir nachstehende Oelsorten zu bekommen:

- 1) Ol. menth. pip. gallic. ver.
- 2) - anglic. (Mitcham).
- 3) - americ. opt.
- 4) - german. ver., und
- 5) stellte ich mir selbst, aus Blättern der in Galizien cultivirten Mentha piperita, ein Oel dar.

Sämmtliche Oele waren frei von fetten Oelen und Weingeist, besassen einen feinen Geruch und Geschmack, bestanden die Jodprobe vollkommen. Das englische Oel war schwach gelblich, das amerikanische hellgelb gefärbt, alle anderen farblos. Gleichzeitig unterzog ich der Untersuchung:

- 6) ein älteres, mit gleichen Theil. Weingeist verdünntes englisches Oel und
 - 7) ein dickflüssiges, stark gelbgefärbtes amerikanisches Oel.

Das Chloralhydrat war (das sogenannte Liebreich'sche aus der chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin) vollständig rein, löste sich in ätherischen und fetten Oelen, in Aether, Weingeist, Wasser u. s. w. auf, und gab seine wässerige Lösung, mit Silbernitrat versetzt, keine Trübung.

Die Reactionen wurden (wie es Hr. Dr. J. vorschreibt) mit homogenen je gleichen Chloralhydrat- und Oelmengen angestellt.

Dabei wurde beobachtet:

| | | nach 5 Minuten | nach Verlauf von 1 Stunde | beim Erwärmen |
|-----|---|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Bei | 1 | keine | hellviolette | schwach röthliche Färbung |
| - | 2 | keine | keine | keine Färbung |
| - | 3 | hell v iolette | schmutzig grüne | schmutziggrüne Fär- bung |
| - | 4 | gelblichbraune | gelblichbraune | gelblichbraune Fär- bung |
| - | 5 | keine | keine | gelblichbraune Fär- bung |
| - | 6 | keine | keine | keine Färbung |
| - | 7 | keine | röthlichbraune | schmutziggrüne Fär- bung. |

Ganz anders gestaltete sich jedoch die Sache, als ich vor kurzer Zeit im Besitz eines Chloralhydrats gelangte, das wegen anhängender Chlorwasserstoffsäure monirt wurde, dessen Lösung also mit Silbernitrat einen Niederschlag gab. Mit demselben und den oben beschriebenen Oelen angestellte Proben ergaben:

| | | sogleich | nach Verlauf von 1 Stunde | beim Erwärmen |
|-----|---|---|------------------------------|----------------------|
| Bei | 1 | röthliche | violette | dunkelrothe Färbung |
| - | 2 | unbedeutende röth- lichbraune | rothviolette | hellrothe Färbung |
| - | 3 | rosarothe, nach unge- fähr 3 Minuten maha- gonibraune | dunkelbraune | dunkelbraune Färbung |
| - | 4 | gelblichbraune | braune | braune Färbung |
| - | 5 | gelbliche | gelblichbraune | |
| - | 6 | röthlich - violette | rothviolette | hellrothe - |
| - | 7 | rosarothe | röthlichbraune | dunkelbraune - |

Die von Herrn Dr. C. Jehn beschriebenen Reactionen kommen somit sogleich zum Vorschein, wenn man mit unreinem Chloralhydrat experimentirt. Mit demselben gab auch ein sehr gutes Anisöl alsbald eine violette Färbung.

Freiburg im Brg. August 1877.

Beitrag zur Getreidemehluntersuchung.

Von Dr. M. Dunin von Wassowicz, Mag. d. Pharm. und appr. Apotheker.

Vor einiger Zeit wurde mir zur näheren Untersuchung Roggenmehl mit dem Bemerken übergeben, dass das daraus dargestellte Brod, selbst wenn es so stark gebacken wurde, dass die Aussenrinde fast verkohlte im Innern immer noch auffallend weich war und auch nach längerer Zeit nicht austrocknete, sondern einen ziemlich knetbaren und beim längeren Aufbewahren (ohne Aussenrinde) auf der Oberfläche schimmlig werdenden Teig darstellte.

Das fragliche Mehl sah allerdings etwas zu gelblich aus, roch aber weder dumpfig noch in irgend einer anderen Weise auffällig, knirschte keineswegs unter den Zähnen und sein Geschmack liess anfänglich auch nichts fremdartiges erkennen — beim längeren Verbleiben jedoch auf der Zunge konnte ein etwas kratzender Geschmack wahrgenommen werden.

Ein Theil desselben wurde nun bei 100°C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und dabei ein Verlust von fast 14°/0 constatirt.

9,6982 g. des getrockneten Mehls lieferten nach vollständigem Einäschern in einer mit einem Silberdrahtnetz bedeckten Platinschaale 0,2343 g., somit 2,415 % feuerbeständigen Rückstand, welch' letzterer in Wasser fast vollkommen löslich war. Die wässerige Lösung reagirte stark alkalisch.

Dieser nicht zu hohe Aschengehalt, 1 seine fast vollständige Löslichkeit in verhältnissmässig wenig Wasser und die stark alkalische Reaction einer solchen Lösung schlossen zwar von vornherein die Möglichkeit einer Verfälschung mit anorganischen, leider hierzu jetzt so oft gebrauchten Stoffen wie Gyps, Kreide, Thon, Alaun, Schwerspath u. dgl. aus —

¹⁾ Nicht zu hoch in Anbetracht dessen, dass eine Verunreinigung des Mehls mit bis zu 1% anorganischer Stoffe wohl eine rein zufällige sein kann.

dennoch verpuffte ich ungefähr 15 g. des Mehles mit der doppelten Menge Kalisalpeters unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron-Kali und prüfte die Schmelze nach der Vohl'schen Methode, war jedoch ausser Stande, irgend eine erheblichere Menge eines der erwähnten Stoffe nachzuweisen.

Es blieb somit nur noch die Untersuchung auf Mehlsurrogate organischer Natur übrig.

Bekanntlich liefern: Weizen (ganzes Korn) durchschnittlich 1,96% und Roggen (ganzes Korn) 1,6% Asche, man kann somit annehmen: reines Weizenmehl (nach Abrechnung der Kleienasche) etwas über 1% und reines Roggenmehl etwas unter 1%. Das Mehl der Leguminosen liefert aber durchschnittlich 3, 2% Asche. Weiterhin — reagirt Weizenmehlasche neutral, die des Roggenmehls kaum oder nur sehr schwach alkalisch, dagegen die Asche des Leguminosenmehls stark alkalisch und zwar in dem Grade, dass sie in offenen Gefässen aufbewahrt schon nach kurzer Frist feucht wird. —

Da das Letzte auch bei der Asche des von mir untersuchten Mehls eingetreten, war ich überzeugt, dass dasselbe ein Gemisch von Roggen und irgend einem Leguminosenfruchtmehl ist. Jetzt handelte es sich nur noch, das Legumin, den charakteristischen und wesentlichsten Bestandtheil sämmtlicher Leguminosenfrüchte, nachzuweisen.

Zu dem Zwecke rührte ich etwas über 100 g. des Mehls mit destillirtem Wasser zu einem Brei an, brachte denselben in einen Spitzbeutel und knetete unter Wasser, das öfters erneuert wurde, so lange bis letzteres nicht mehr milchig trübe erschien. Nachdem sich die erhaltene in Wasser suspendirte Stärke abgesetzt hat, filtrirte ich die obenstehende noch immer etwas trübe Flüssigkeit ab und dampfte das Filtrat

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. Berlin 1876. Heft 17. Seite 1660 — 1664.

Nach den Untersuchungen von Th. May u. G. Ogston s. Jahresbericht v. J. Freiherr v. Liebig und H. Kopp. 2. Band. Tabelle D. zur Seite 656.

auf dem Wasserbade bis zum ¹/₄ des ursprünglichen Volums ein. Beim Erkalten bildete sich auf der Oberfläche eine dünne Hautschicht und musste die Flüssigkeit nochmals filtrirt werden.

In dem so erhaltenen Filtrate erzeugte Essigsäure sofort einen bedeutenden Niederschlag, der gesammelt und ausgewaschen in Ammoniak vollständig und leicht löslich war.

Somit war die Art der Verfälschung constatirt. Um jedoch mit Sicherheit angeben zu können, mit welchem Leguminosenmehl das Untersuchte verfälscht war, betrachtete ich dasselbe, so wie die daraus gewonnene Stärke unter dem Mikroskope. Die Stärkekörner des Untersuchungsgegenstandes erschienen mit denen durch Zerreiben mehrerer Roggenkörner selbstverständlich nicht völlig übereinstimmend, vielmehr konnte eine grosse Anzahl elliptischer, nierenförmiger oder kugeliger Körner mit Querrissen erkannt werden, die zweifellos von Phaseolus communis L. abstammten.

Darauf gestützt gab ich mein Gutachten dahin ab, dass das von mir untersuchte Mehl fast zur Hälfte mit Weissbohnenmehl verfälscht war. Andere Leguminosenfrüchte wie Erbsen, Vitsbohnen, Linsen oder Wicken besitzen zwar auch Stärkekörner von derselben Structur, liefern aber entschieden ein stärker gelb gefärbtes Mehl. —

Freiburg im Brg. August 1877.

Zur Unterscheidung der Chinaalkaloïde.

Von Dr. Richard Godeffroy.

In den Preiscouranten der verschiedenen Droguenhäuser findet man oft für ein und dasselbe Chinaalkaloïd die mannigfachsten oft willkürlichsten Namen oder Nebenbezeichnungen, welche mitunter wohl geeignet sind, Verirrungen oder Täuschungen hervorzurufen. So wird beispielsweise das Conchininsulfat mit folgenden Namen belegt: Chininum sulfuricum BI oder B oder b oder β , Chinidinum sulfuricum

purum verum u. dgl. m. für Cinchonidinsulfat finden sich folgende Namen: Chininum sulfuricum B, oder BII, Chinidinum sulfuricum, oder Ima u. dgl. m.

Wie leicht ist da eine Verwechslung der Sulfate des Chinins, Conchinins und Cinchonidins möglich und wie schwer kann da der Apotheker beschädigt werden, wenn er diese Alkaloïde nicht genau und scharf von einander zu unterscheiden weiss. Bei dem hohen Preise, den das Chininsulfat jetzt im Droguenhandel hat, ist diese Unterscheidung um so wichtiger, als die Möglichkeit einer Verfälschung des theuren Chininsulfates mit dem bedeutend billigern Conchinin- und Cinchonidinsulfat nicht ganz unmöglich wäre.

Zur raschen und genauen Prüfung des Chininsulfates auf vollkommene Reinheit, liefert nur die mikroskopische Untersuchung scharfe Resultate und wurden auch in dieser Richtung von Stodelart 1 und F. Schrage 2 einige interessante Mittheilungen gebracht. Da aber beide genannten Herren nur Chinin, Cinchonin und Chinidin in den Kreis ihrer Betrachtungen zogen, und es gerade bei letzterm fraglich ist, ob damit Conchinin oder Cinchonidin gemeint sei, so glaubten Herr C. Ledermann und ich, eine neuere Untersuchung vornehmen zu können und gelangten wir zu dem Resultate, dass namentlich F. Schrage einige theils unvollständige, theils unrichtige Angaben gemacht haben müsse.

Die mikroskopische Untersuchungsmethode Stodelart's und Schrage's stützt sich auf das charakteristische Verhalten der Chinaalkaloïde gegen Rhodankalium. Zum Gelingen der Reaction ist erforderlich: eine concentrirte Rhodankaliumlösung und eine, bei der zur Zeit des Versuches herrschenden Temperatur gesättigte Lösung des Chinaalkaloïdsalzes. Bei schwerlöslichen Salzen empfiehlt Schrage, zur Herstellung der gesättigten Lösung, eine die herrschende Temperatur um etwa 10°C. übersteigende Wärme anzuwenden.

¹⁾ Archiv d. Pharm. Bd. 174. Seite 143.

²⁾ Ebenda. Bd. 105. Seite 504. 1874.

Letzteres ist nun, wie Herr C. Ledermann und ich gefunden haben, falsch, da man auf diese Weise ganz andere der Reactionserscheinung widersprechende mikroskopische Bil-Wir benutzten zu unseren Versuchen reine aus der erhält. der chemischen Fabrik von Merk in Darmstadt bezogene Präparate und beschäftigten wir uns vorzüglich mit der mikroskopischen Untersuchung von Chininsulfat, Conchininsulfat, Cinchoninsulfat und Cinchonidinsulfat. Von jeden dieser Sulfate wurde eine gesättigte wässrige Lösung bereitet und dieselbe unmittelbar vor dem mikroskopischen Versuche filtrirt. Ein Tropfen des Filtrates auf ein Objectgläschen gebracht und mit einem Tropfen Rhodankaliumlösung vermengt, zeigte sofort eine weisse Trübung, welche bei Chininsulfat am schwächsten war. Beobachtet man diese weisse Trübung mit einem Mikroskope bei 110 facher Vergrösserung, so zeigen sich folgende Erscheinungen:

1) Chininsulfat. Kleine Kügelchen oder runde Bläschen, welche auch nach tagelangem Stehen sich nicht aneinanderreihen und durchaus keine Gruppen oder Krystalle bilden. Fig. I.



Fig. I.



Fig. II.

Da nun Schrage ein dem unseren durchaus abweichendes Bild gefunden hatte, — er beschreibt nemlich dünne

spiessförmige Krystalle, welche sich um einen Punkt strahlenförmig ordnen, -- so versuchten wir, nach ihm einen Tropfen einer bei 10°C. über die herrschende Temperatur (20°C.) gesättigten Lösung mit einem Kryställchen von Rhodankalium mikroskopisch zu beobachten. Dort wo die weisse Trübung, bedingt durch die Einwirkung von Rhodankalium auf Chininsulfat, mit freiem Auge sichtbar war, bemerkten wir nur die früher beschriebenen Kügelchen oder Bläschen. Nach Verlauf von etwa 10 Minuten zeigten sich aber an den Stellen, wo Rhodankalium keine mit freiem Auge sichtbare Reaction hervorgerufen hatte, in der That sternförmig grup-Sofort mussten wir auf die Vermuthung pirte Krystalle. kommen, dieselben können nur von reinem aus der übersättigten Lösung herauskrystallisirtem Chininsulfat herrühren. Desshalb wurde dieselbe Lösung, wie oben, aber ohne Rhodankaliumzusatz untersucht und wirklich nach etwa 8 bis 10 Minuten die spiessförmigen, zu Sternen gruppirten Krystalle Fig. II. gefunden. Schrage hatte aber seine Versuche auch auf Chininum valerianicum und aceticum ausgedehnt und fand für letztere zwei Salze etwas abweichende Krystallgruppirungen als für Chininsulfat. Wir konnten auch bei Chininvalerianat und - acetat nichts weiter als die Kügelchen oder runden Bläschen wahrnehmen und nur ein einziges valeriansaures Chinin des Handels zeigte Krystallbildung, welche



Fig. 111.

der Schrage'schen ähnlich war, aber von einer Verunreinigung mit Cinchonidinsalz herrührte.

2) Conchinins ulfat unterscheidet sich wesentlich von Chininsulfat. Man bemerkt sofort krystall, Gebilde von oft wunderbarer Form u. Gruppirung Fig. III. Dieselben haben bei durchfallendem Lichte eine bräunlich gelbe Farbe und gleichen im allgemeinen den Schrage'schen Chinidinkrystallen.

3) Cinchoninsulfat. Lange, strahlenförmige, zumeist stark verästelte Krystalle, Fig. IV. Sie zeigen theils das

eines Hirschgeweihes, theils dasjenige von equisetum. Uebrigen mit dem ersten Bilde der Schrage'schen Krystalle (Fig. III. Seite 506) übereinstimmend. Das zweite Schrage'sche Bild (Fig. IV) konnten wir bei reinem Cinchoninsulfat niemals beobachwohl aber bei ten. einem mit Cinchonidin-



Fig. IV.

sulfalt verunreinigtem Cinchoninsalz.

4) Cinchonidinsulfat. Dessen Krystallbildungen wurden von Schrage gar nicht angeführt und doch glauben wir, dass dies um so nothwendiger ist, als wie ich anfangs erwähnte, für dieses Salz sehr häufig die Bezeichnung Chini-

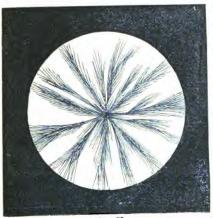
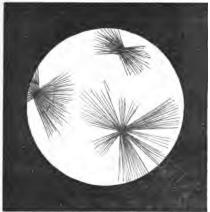


Fig. V.



Fig. VI.

dinsulfat, oder Chininum sulfuricum B, oder B II. etc. gebraucht wird. Das Cinchonidinsulfat, auf gleiche Weise wie die 3 anderen Salze, unter dem Mikroskope untersucht, zeigt sofort dichte büschelförmige Krystalle um einen Punkt sternförmig



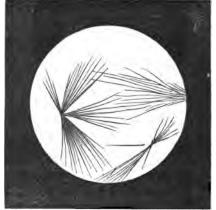


Fig. VII.

Fig. VIII.

gruppirt, Fig. V. und VI., oder ungleichlange spiessförmige Krystalle, entweder sternförmig Fig. VII. oder fächerartig Fig. VIII. um einen Punkt gruppirt. Ein Blick auf die Schrage'schen Bilder zeigt, dass sein Chininsalz (Fig. II.) mit Cinchonidinsalz verunreinigt war, (unsere Figur VII.) und dass sein Cinchoninsalz (Fig. IV.) ebenfalls mit Cinchonidinsulfat verunreinigt war (unsere Fig. VI.).

Mittels dieser mikroskopischen Prüfung läst sich nun mit Leichtigkeit ein jedes dieser Chinaalkaloïde von dem anderen unterscheiden, ebenso wie sich auch jede Verfälschung oder Verunreinigung an der verschiedenen Krystallgestallt erkennbar macht. Es ist auch die mikroskopische Prüfung um so wichtiger, als man auf nassem Wege viel umständlicher zu Werke gehen muss, um eine Verfälschung oder Verunreinigung erkennen zu können. Freilich ist der sogenannte nasse Weg nicht ganz ausser Acht zu lassen und möchte ich namentlich die Chlorwasserammoniakprobe empfehlep, welche Chininund Conchinin-, nicht aber Cinchonin- und Cinchonidin-Salze geben.

Es wird daher ein Apotheker beim Einkauf von Chininsalz zunächst eine kleine Menge etwa 0,1 g. des Salzes in Chlorwasser (etwa 10—15 C.C.) lösen, und mit 2—3 Tropfen Ammoniak versehen. Entsteht eine smaragdgrüne Färbung, so ist Chinin- oder Conchinin-Salz vorhanden, möglicherweise aber auch noch Cinchonin- oder Cinchonidin-Salz. Den besten Aufschluss hierüber giebt ihm die vorher beschriebene mikroskopische Prüfung.

Herr C. Ledermann und ich haben gegen 20 Proben von Chininsulfat absichtlich mit verschiedenen Mengen der 3 übrigen Alkaloïdsalze gemengt und jedes Mal bei der mikroskopischen Prüfung diese Beimengungen erkennen können.

Pharmaceutische Schule. Wien. Juli 1877.

Ferr. albuminatum solutum.

Von C. Bernbeck, Germersheim.

Sanitätsrath Dr. Triese in Illingen bei Saarbrücken hat sich durch die Veröffentlichung einer Vorschrift zur Darstellung von Ferr. albuminat., in der Berliner Klinischen Wochenschrift, ein wesentliches Verdienst erworben, indem er die Materia medica um ein wirklich rationelles, höchst leicht assimilirbares Eisenmittel bereicherte.

Die betreffende Vorschrift lässt das Eiweiss eines Hühnereies mit 10 g. Liq. ferr. sesquichlorati, durch Zusammenreiben in einem Mörser, innig mischen, das überschüssige Eisenchlorid durch Auswaschen mit destillirtem Wasser entfernen und den gebildeten Niederschlag in einem halben Liter destillirten Wassers, der mit 12 Tropfen acid. hydrochloric. pur. versetzt wurde, durch 2 tägige Maceration wieder auflösen.

Vielfache Darstellungsversuche bewiesen mir, dass nur auf folgendem Wege, durch sorgfältige Vermeidung eines freien salzsäurehaltigen Eisenchlorids, ein den Angaben des Dr. Triese entsprechendes Präparat zu erlangen ist! Es ist eine bekannte Thatsache, dass der officinelle Liq. ferri sesquichlorati fast immer überschüssige Salzsäure enthält; wird nun dieser zur Darstellung von Ferr. albuminatum verwendet, so geht beim Auswaschen der Mischung von Eiweiss mit Eisenchlorid der grösste Theil von dem hierbei gebildeten Ferr. albuminatum in Lösung und unrettbar verloren! Dieser Uebelstand lässt sich jedoch durch Verwenden eines neutralen Eisenchlorids, zu Gunsten des Präparates, leicht vermeiden, indem man nachstehende Formel genau befolgt:

Trockenes, durch Eindampfen des officinellen Liq. ferr. sesquichlorati, gewonnenes Eisenchlorid 6 Theile, löst man in 10 Theilen Aq. dest., filtrirt und mischt das Filtrat innig mit 20 Thln. Eiweiss, bringt das gebildete braungelbe Magma auf ein angefeuchtetes leinenes Colatorium, presst mit den Händen gut aus, und wiederholt dieses öfter, unter kleinen Zusätzen von Aq. dest., bis alles überschüssige Eisenchlorid entfernt, löst alsdann den Rückstand in dem mit 12 Tropfen Salzsäure angesäuerten ½ Liter destillirten Wassers durch 1 bis 2 tägige Maceration und filtrirt.

Dr. Triese giebt das Präparat bei Chlorose ohne Zusatz von Aether phosphoratus und muss es in diesem Falle stets frisch bereitet werden; bei Rhachitis dagegen lässt er 12 Tropfen einer Lösung von 0,05 Phosphor in 30,0 Aether auf 250,0 der Eisenalbuminatlösung zusetzen, welcher Zusatz die Lösung mindestens 6 Wochen unverändert haltbar macht und in diesem Falle ein Vorräthighalten während einiger Wochen ermöglicht!

Mittheilungen zur Prüfung der Nahrungsmittel.

Untersuchung der Biere, namentlich auf den sauren Zustand.

Von E. Reichardt.

Mit welcher überraschenden Menge jetzt alle diese Prüfungen der Nahrungsmittel an den Chemiker und speciell den Apotheker herantreten, weiss wohl Jeder aus eigener Erfahrung und so drängt sich auch immermehr die Masse der Fragen über die Untersuchungsmethoden zusammen, welche sehr häufig nicht mit der Sicherheit Aufschluss zu geben im Stande sind, wie wir sie zur Be- und Verurtheilung der Substanzen gebrauchen.

Ein Uebelstand tritt hierbei noch weiter dadurch hinzu, dass häufig ohne alle Ueberlegung Proben in kleinster Menge eingesendet werden, bei denen man thatsächlich auf chemische Prüfung verzichten möchte und denken, dass der Einsender glaube, ein Ansehen genüge schon zur völligen Erkenntniss der Bestandtheile.

Für die Untersuchungen der Biere habe ich desshalb, um diesen eingerissenen Uebelständen entgegen zu treten, eine kleine Anweisung gegeben, ganz ähnlich, wie bei den Wasseruntersuchungen, für den Einsendenden ebenso, wie für den Beurtheilenden berechnet, und habe dieselbe schon in manchen Fällen bewährt gefunden:

Anweisung, betreffend die Prüfung der Biere.

Die Untersuchungen der Biere auf fremde Stoffe, wie auf den Grad der Säuerung und sonstiger guter Beschaffenheit schliessen sehr umständliche Prüfungen in sich, welche nur mit grösserem Aufwande ausführbar sind, können jedoch leicht durch vorhergehende Erörterungen vereinfacht werden, wozu diese Anweisung Anleitung geben soll.

Verdorbene sauere Biere.

Man bezeichnet damit die in sauere Gährung übergegangenen Biere, welche gewöhnlich und zwar sehr bald durch den Geschmack erkannt werden. Sehr leicht und mit grösster Bestimmtheit ist dieser Uebergang durch Kostversuche festzustellen, vielleicht durch gemischte Commissionen, und genügt dies in den meisten Fällen, um Beweise zur Verurtheilung und Verwerfung dieser Biere als Genussmittel zu erhalten.

Sollte es jedoch für nöthig erachtet werden, durch bestimmte Prüfungen die Verderbniss zu beweisen, so genügt

die Einsendung von ½—1 Liter. Die Untersuchung selbst ist dann sowohl mikroskopisch, auf die Beschaffenheit der Hefe, vorzunehmen, wie die vorhandene Säure der Menge nach zu bestimmen und mit dem Gehalte guter Biere zu vergleichen.

Stärke und Gehalt des Bieres.

Für diese Bestimmungen, welche namentlich auf die verwendeten Materialien zum Biere und die Menge derselben Einblick verschaffen sollen, genügt ebenfalls 1 Liter Bier und kann die Bestimmung mit der obigen Prüfung vereint ausgeführt werden.

Man ermittelt hierbei die Menge des Alkohols und Extractes, eventuell des Eiweisses, Zuckers und Glycerins.

Fremde und schädliche Bitterstoffe.

Für diese umständliche Prüfung sind mindestens 3 Liter einzusenden und dürfte dieselbe stets zu vermeiden sein, wenn nicht bestimmte Gründe sie veranlassen.

Die beste Methode ist die von Dragendorff gegebene. (Archiv der Pharmacie 1874. Bd. 204. S. 294 u. 389.)

Hierzu mag vorerst eine kurze kritische Besprechung folgen.

Dass die meisten, vom Publikum angegriffenen und verworfenen Biere auf die saure Beschaffenheit zurück zu führen sind, liegt ausser allem Zweifel, denn der Lärm beginnt in jedem Jahre erst im Juli, August, September, legt sich sofort bei eintretender kalter Witterung u. s. w. So lange noch alte, abgelagerte Lagerbiere genügend vorhanden sind, schweigen auch die Verfälschung witternden Biertrinker, kommt nun junges Bier, oder kommen Mischungen alter und junger Biere, sog. gekräuselte, so sind diese bei der in gegebener Zeit waltenden Temperatur eben der Säuerung unendlich leicht ausgesetzt und vermindert sich die Zahl des Bier trinkenden Publikums, entleert sich das Fass immer langsamer, so steigen die Verderbniss bringenden Umstände in völlig gleichlaufender, sich immer verstärkender Weise.

Sehr viele Leute, welche das fertige Bier gut beurtheilen können, haben noch nie den bitteren Geschmack der Bierwürze gekostet, noch nie in der Gährung befindliches Bier, sondern kennen eben nur das fertige Fabrikat und urtheilen nach diesem. Verlangen wir nun als Bier ein Getränk von bekanntem Geschmack und von bestimmter wohlthätiger Wirkung, in begrenzter Menge genossen, so ist das Urtheil einer gemischten Commission von Biertrinkern ein eben so urtheilsfähiges, wie die Weinhändler ihre Weine, die Brauer ihre Biere, ohne jede chemische Prüfung, beurtheilen und völlig sicher Werth und Bedeutung feststellen. In den allermeisten Fällen kann so ein Urtheil in kürzester Zeit begründet und ausgesprochen werden.

Die Untersuchung auf den Säuregehalt der Biere scheint leichter zu sein, als die Ausführung ergiebt. Sehr leicht könnte die Menge der Säure durch Titriren ermittelt werden, aber bei dem Biere lässt sich, als schon an und für sich gefärbt, die Färbung bei Neutralisation oft sehr schwer feststellen. Durch Destillation mit starken Säuren die flüchtige Säure zu scheiden, ist ebenfalls zu verwerfen, da wir noch gar nichts über die Menge derselben im guten oder verdorbenen Zustande wissen und es sich thatsächlich oft um sehr geringe Mengen handelt; unbedingt ist das feinste Reagens die Zunge, welche oft die geringsten Umänderungen sofort feststellt, freilich aber nur als persönliches Zeugniss gelten kann.

Schon vor mehreren Jahren machte ich in einer ärztlichen Zeitschrift auf das Verhalten der Hefe 1 aufmerksam und die zahlreichen weiteren Prüfungen in dieser Hinsicht haben mir gezeigt, dass der Zustand der Hefe sofort die Beschaffenheit des Bieres hinsichtlich des Ueberganges in saure Gährung auf das Genaueste erkennen lässt. Bei Erwägung der Thätigkeit der Hefe ist dies schliesslich auch von vorn herein zu erwarten.

¹⁾ Correspondensblätter des allgemeinen ärztlichen Ver. von Thüringen 1874. S. 1.

Mit welcher Sorgfalt jeder Brauer die Hefe als Gährungserreger beobachtet und sie hütet, kann Jeder erfahren, welcher diesen Vorgänger der alkoholischen Gährung genauer nachgeht; der Brauer weiss nur zu gut, dass von der Güte der Hefe die Haltbarkeit der Biere abhängt, da er vom Beginn der alkoholischen Gährung an bis zum Verkauf immer Wärmegrade behält, welche sowohl die alkoholische, wie saure Gährung ermöglichen und somit liegen diese Vorgänge zu nahe, um nicht stets die grösste Aufmerksamkeit zu beanspruchen. Etwas höhere Wärme in der heissen Jahreszeit erleichtert ebenso den Uebergang in saure Gährung.

Die anhaltende Darstellung obergähriger Biere ist jetzt so in den Hintergrund getreten und dafür die Lagerbierbrauerei oder Untergährung eingeführt, dass es, wenigstens in hiesiger Gegend, mir gar nicht mehr gelungen, sog. obergährige Hefe zu erlangen, man verwendet zu dem obergährigen Biere auch Unterhefe und beschleunigt die Gährung selbst nur durch höhere Temperatur.

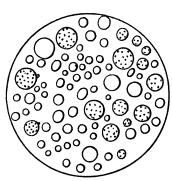


Fig. I. Unterhefe.

Die Unterhefe (Fig. I.) zeigt sich bei 3—500 facher Vergrösserung als einzelne, runde oder nahezu runde Zellen, oft völlig durchsichtig, oft im Innern mit kleinen Punkten versehen; hier und da sieht man eine kleine Hefezelle an dem äusseren Rande der grossen (Mutter-) Zelle hängen, sehr bald findet jedoch die Trennung statt und

der Grösse nach sind diese einzelnen Hefenzellen sehr verschieden; man sieht sehr kleine, gemengt mit sehr grossen, bei vollendeter Gährung und völlig klarem Lagerbiere muss man wiederholt Proben unter das Mikroskop bringen, bis man einzelne, dann meistens grosse Hefenzellen findet.

Die Oberhefe (Fig. II.) zeigt dagegen die bekannten eiförmigen Gestalten, aneinander gekettet, selten ganz durchsichtig und klar. Lässt man nun eine Probe bestem Lagerbiere ruhig stehen, so trübt es sich schon binnen 6-24 Stunden, je nach der Wärme, und dann zunächst zeigen sich Menge rundlicher Hefenzel-

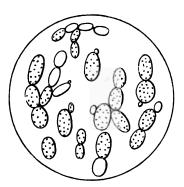


Fig. II. Oberhefe.

len, neu entstanden, wie auch die Oberhefe, d. h. es treten mehr und mehr eiförmige Hefezellen auf oder Formen, welche nicht mehr völlig rund sind.

Fig. III. soll ein derartiges Gemenge wieder geben. Bleibt das Bier noch länger stehen, oder jede noch weiter gährungsfähige, d. h. in Säuerung dann übergehende Flüssigkeit, so treten immer mehr und mehr gestreckte, verlängerte Zellen auf, theils noch rundlich am Ende, theils endlich völlig gerade und zuletzt wie astartig oder den Grasknoten ähnlich vereint.

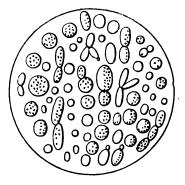


Fig. III. Gemenge von Unter- und Oberhefe,

In diesem letzten Stadium ist es bei massenartiger Entwickelung sehr leicht, durch Abschlemmen wirkliche Pilzfäden zu trennen und zu erkennen.

Fig. IV. und V. (siehe pag. 528) geben derartige Umformungen wieder.

Fig. V. zeigt aber eigentlich das Bild von Säurehefe, wie man sie höchst ähnlich oder gleich geformt bei milchsaurer Gährung findet.

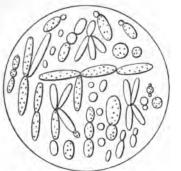


Fig. 1V. Uebergang in saure Hefe.

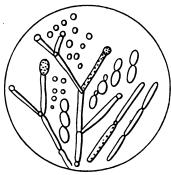


Fig. V. Säurehefe mit anderer gemischt.

Je weiter nun diese Umgestaltung der Hefezellen schreitet, je weniger noch die ursprünglich runde Form der Unterhefe vorliegt, desto weiter ist auch die Säuerung des Bieres vorgeschritten.

Um in dieser Beziehung auch andere Sachverständige zu hören, habe ich Brauer zugezogen, welche mit dem Uebelstande in Säuerung übergehender Biere zu kämpfen hatten und diese fanden thatsächlich in dem mikroskopischen Bilde der Hefezellen das genaueste Spiegelbild ihrer misslichen Fabrikate.

Die mikroskopische Prüfung der Hefe gewinnt desshalb eine mehrfache Bedeutung, einmal bietet dieselbe die einzig sichere Handhabe, das Bier oder den Wein u. dergl. auf den Zustand der Gährung oder Säuerung zu untersuchen und sodann dürfte es eben so wichtig für den Brauer sein, die Hefe selbst beim Beginn des Brauens oder sonst auf ihre tadellose Beschaffenheit zu prüfen.

Wie schon oben ausgesprochen, ist natürlich die Zunge ein äusserst feines Mittel zur Feststellung des sauren Geschmackes und halte ich die weitere Prüfung in den meisten Fällen für unnöthig, jedoch oft will die Behörde noch den weiteren Ausspruch eines chemischen Sachverständigen zur Bekräftigung haben. Die Versuche, die Menge der Säure selbst titrimetrisch festzustellen, ergaben mir bis jetzt keine brauchbaren Resultate. So ergaben (auf Essigsäure bezogen) 10 Proben folgende Resultate:

Völlig gute Biere enthielten 0,10-0,10-0,06-0,18 Proc. Säure.

Mehr oder weniger saure Biere enthielten 0,10 — 0,12 — 0,12 — 0,16 — 0,16 — 0,24 Proc. Säure und ganz ähnliche Resultate zeigten sich auch bei anderen Untersuchungen. Nimmt man noch dazu, dass bei sauren Bieren ein Theil der Säure durch künstliche Mittel abgestumpft sein kann, so verliert die Ermittelung der freien Säuren allen Halt, um so mehr Wichtigkeit fällt der mikroskopischen Prüfung zu.

Ob die mikroskopische Untersuchung gleich genau oder noch genauer ist, als die Zungenprüfung, ist natürlich zunächst nach persönlicher Befähigung bei letzterer zu unterscheiden, jedoch kam mir ein Fall vor, wo das biertrinkende Publikum den Stoff noch als ausgezeichnet hinstellte, der Wirth an der neu erwachenden Gährung den Uebergang zur Säuerung erkannte und das Mikroskop schon eine Menge eiförmiger, der Oberhefe gleichender, mit einander verbundener Zellen zeigte, während das wirklich tadellose Bier die letzteren nicht enthielt.

Sehr leicht und sogar interessant ist es, bei einer Probe Bier, die man offen stehen lässt, die allmählige Umbildung und Entwickelung der sauren Hese zu beobachten.

Stärke und Gehalt des Bieres.

Die Untersuchung hierauf kann sofort gemeinsam vorgenommen werden und erstreckt sich in der Regel auf Alkohol und Extract, kann aber auch auf Eiweiss, Zucker, Glycerin und Asche ausgedehnt werden, falls man dieselben berücksichtigen will.

Alkohol. Derselbe wird unbedingt am Genauesten durch Destillation geschieden. Man destillirt 200 g. Bier bis auf ¹/₈ ab und ermittelt den Alkohol im Destillate.

Das Destillat selbst enthält natürlich die flüchtigen Stoffe anderer Art gleichzeitig, so namentlich Hopfenöl, jedoch auch flüchtige Säuren, wie Essigsäure und kann durch Geruch und sonst darauf geprüft und beurtheilt werden.

Der Destillationsrückstand enthält häufig in Flocken oder Fasern das Eiweiss abgeschieden, welches auf gewogenem Filter gesammelt werden kann, jedoch muss man ein grösseres Filter wählen und heiss filtriren, sonst geht die dicklige Flüssigkeit nicht mehr durch das Filter. Die Eiweissbestimmung wird dadurch ungenau, dass fast stets an der Retorte einiges fest anhaftet. Junge Biere und obergährige scheiden stets mehr davon aus, als alte ausgegohrene. Diese Bestimmung wird stets etwas ungenau bleiben; den Stickstoff des Bieres zu ermitteln und auf Eiweiss zu berechnen, dürfte aber kaum richtigere Resultate versprechen.

Das Filtrat vom Eiweiss giebt verdunstet den Abdampfrückstand oder das sogenannte Bierextract; man trocknet bei 100° C. ein, bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr eintritt.

Ueberträgt man diese beiden, der Menge nach vorwaltenden Bestandtheile des Bieres auf das dazu verwendete Malz oder die zur alkoholischen Gährung dargestellte Würze, so enthält letztere bei Lagerbier annähernd gleiche Theile Zucker und Dextrin; bei der alkoholischen Gährung liefert ersterer annähernd die Hälfte Alkohol, so dass man ebenso annähernd die Menge des sogenannten Malzextractes erhält, wenn man den gefundenen, auf Gewichtsprocente berechneten Alkohol verdoppelt und zu den Procenten des Abdampfrückstandes zählt.

Zucker von der Formel C⁶ H¹² O⁶ liefert 51,1 Proc. absoluten Alkohol. Gewöhnlich findet man annähernd gleiche Mengen Alkohol und Abdampfrückstand des Bieres, d. h. bei dem weiteren Verlauf der Zucker- und alkoholischen Gährung ist gegenüber dem Dextrin die doppelte Menge Zucker erzeugt und zersetzt worden.

Da das Dextrin in absolutem Alkohol unlöslich ist, so kann man Zucker (in der Regel auch Bitterstoff) auf diese Weise in dem Bierextracte aufsuchen. Bei gut ausgegohrenen Bieren finden sich übrigens nur Spuren Zucker, nachweisbar durch die Trommer-Fehling'sche Probe, vor,

weil derselbe eben in der Gährung möglichst vollständig umgesetzt wurde. Sehr häufig besitzt daher der Rückstand der so gewonnenen alkoholischen Lösung einen widerlichen, bitteren, keineswegs an Zucker erinnernden Geschmack. Bei obergährigen oder jung gebrauten Bieren kann dagegen zuweilen noch Zucker bestimmt werden.

Glycerin. Die Bestimmung desselben wird auf völlig gleiche Weise, wie bei dem Wein ausgeführt (diese Zeitschr. 1877. Bd. 210. S. 408), entweder in 50 Cub.-Cent. Bier direct nach dem Eindunsten mit Kalk, oder man verdünnt den Destillationsrückstand des Bieres sofort auf ein bestimmtes Maass (100 — 200 Cub.-Cent.) und verdunstet nur einen Theil zum Extract, den anderen zu Glycerin u. s. w. u. s. w.

Wie viel ein Bier normal Glycerin enthält, ist noch nicht genügend bekannt und bestimmt; hiesiges Lagerbier der Stadtbrauerei mit 4,2 Proc. Alkohol, 5,0 Proc. Extract ergab 0,276 Proc. Glycerin, 2 andere in der Stärke sehr ähnliche Biere: I = 4,0 Proc. Alkohol und 6,0 Proc. Extract, II = 4,7 Alkohol und 6,9 Proc. Extract enthielten 0,27 und 0,28 Proc., demnach übereinstimmend; zwei andere Biere mit III = 5,3 Proc. Alkohol und 6,6 Proc. Extract, sowie IV = 4,9 Proc. Alkohol und 6,7 Proc. Extract ergaben wiederum genau so viel, dagegen erwies ein anderes Bier mit 4,0 Proc. Alkohol und 4,7 Proc. Extract 0,846 Proc. Glycerin und dürfte somit ein Zusatz von letzterem anzunehmen sein, jedoch fehlen noch weitere Prüfungen, um sichere Urtheile zu ermöglichen.

Asche. Auch diese ist sehr häufig zum Anhalt der Beurtheilung gewählt worden, jedoch können auch nur sehr auffällige Verschiedenheiten zu bestimmten Schlussfolgerungen berechtigen. Die früheren Angaben z. B. von Martius ¹ über Erlanger Biere schwanken zwischen 0,288—0,303 Proc. des Bieres, meine Untersuchung von gewöhnlichen Lagerbieren mit 3,5—5,0 Alkohol und eben soviel oder etwas mehr Extract, führten zu den Procenten 0,2—0,22—0,23, wovon etwa der dritte Theil Phosphorsäure ist.

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharmacie 93. 368.

Specifisches Gewicht. Dasselbe beträgt bei den gewöhnlichen sog. einfachen oder Lagerbieren wenig mehr als 1,0 z. B. 1,010 — 1,020. Man bestimmt dasselbe namentlich auch desshalb, um dann die zu entnehmenden Proben auszumessen.

Fremde und schädliche Bitterstoffe.

Bis jetzt dürfte in der That keine vollständigere und bessere Prüfungsweise vorhanden sein, als die von Draggendorf in dieser Zeitschrift veröffentlichte (1874. Bd. 204. S. 294 und 389); über Colchicin speciell sind die interessanten Beobachtungen von Dannenberg (Arch. der Pharm. 1876. Bd. 208. S. 411 und 1877. Bd. 210. S. 97 und 238) nachzusehen, wobei beiläufig erwähnt werden dürfte, dass mir selbst noch kein Fall bekannt ist, in welchem Colchicum als Zusatz zu Bier erwiesen worden wäre.

Die Methode von Draggendorf hat bei den hier häufig wiederholten Gegenversuchen mit absichtlichen Zusätzen stets gute Nachweise geliefert.

Diese vorläufigen Andeutungen mögen zur Beurtheilung schlechter Biere einiges Material liefern; die eigentliche Methode der Bieruntersuchung soll baldigst folgen, sowie in einigen anderen Prüfungsweisen genauere Kenntnisse erlangt worden sind.

Bereitung von Tannas Chinini neuter (geschmackfreies gerbsaures Chinin.)

Von P. J. Haaxman. 1

Das gegenwärtig viel besprochene und verschriebene geschmackfreie Chinintannat von Mathyas Rozsnyay, welches vor Allem in der Kinderpraxis gute Dienste leisten kann, ist in dieser Zeit auch nach Holland gelangt, erfüllt

Aus der Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie, Maart 1877, mitgetheilt von Th. Husemann.

jedoch nach meiner Erfahrung keineswegs vollständig die Bedingung eines nicht bitter schmeckenden Präparats. Ich versuchte daher die Darstellung desselben nach der oberflächlich dafür mitgetheilten Bereitungsweise: Auflösung von Sulphas Chinini in einer grossen Menge Wasser, Präcipitation mit einer Lösung von Acidum tannicum, welche vorsichtig mit sehr verdünntem Ammoniak neutralisirt war. Sammeln des sehr voluminösen und schwierig abzuscheidenden Niederschlages, Abwaschen mit wenig Wasser und vorsichtiges Trocknen ohne Anwendung künstlicher Wärme. Das Präparat entsprach nicht ganz den Erwartungen, da es, obschon weniger als das gewöhnliche Chininum tannicum, doch immer noch entschieden bitter schmeckte.

Eine Veränderung dieser Methode in der Weise, dass ich das Chininsulfat zuerst in Alkohol oder in reinem methylirtem Alkohol löste und diese Lösung später mit Wasser verdünnte, hatte nur den Vortheil, die Menge des Liquidum, in welchem sich das Chinin löste, zu verringern; das Product war dagegen stets bitter. Nach verschiedenen andern Versuchen bin ich endlich zu einer Methode gelangt, ein wirklich geschmackfreies Chininum tannicum darzustellen. Mein Verfahren ist folgendes:

1 Th. Sulphas Chinini wird mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure in Wasser gelöst und diese Lösung mit einer Solution von Natriumhydroxyd von 1,12 spec. Gew. gefällt. Nachdem alles Chinin niedergeschlagen ist, wird die Schaale, in welcher die Präcipitation geschah, auf ein Wasserbad gestellt und unter fortwährendem Umrühren erwärmt, wodurch das gefällte Chinin sich in compacten Flocken abscheidet und nun sehr bequem filtrirt und ausgewaschen werden kann. Nach vollständigem Auschwaschen, welches natürlich wegen der Löslichkeit von Chinin in Wasser mit einer möglichst geringen Menge destillirten Wassers geschehen muss, lässt man den Niederschlag auf dem Filtrum abtropfen und langsam trocknen, worauf man ihn in 10 Th. reinen rectificirten Weingeists oder methylirten Spiritus von 0,828 spec. Gew. auflöst. Nach vollkommener Lösung des Chinins wird so viel

warmes destillirtes Wasser zugesetzt, dass die Flüssigkeit bei gelindem Erwärmen noch klar bleibt. In einer zweiten Schaale werden 3 Th. Acidum tannicum in 40 T. Aqua destillata auf-Zu dieser Gerbsäurelösung wird nun die noch warme klare Chininsolution in sehr dünnem Strahl und unter fleissigem Umrühren geschüttet und nach vollendeter Präcipitation das Gemenge auf dem Wasserbade unter starkem Umrühren so lange erwärmt, bis die Hälfte verdunstet ist. Man erreicht hierdurch einerseits die Verjagung des Spiritus und andererseits die Vereinigung des Chinintannats in compacter Form und die bequeme Abscheidung des letzteren. Nachdem die verdampste Flüssigkeitsmenge wieder durch warmes Wasser ersetzt worden ist, wird das erhaltene Product auf einem Filtrum gesammelt und nun so lange mit heissem destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die Flüssigkeit klar und geschmackfrei abläuft und so lange die warme, klar durchlaufende Flüssigkeit beim Abkühlen noch milchig getrübt wird. Nach vollkommenem Abtropfen wird das Filtrum mit seinem Inhalt auf doppeltem Filtrirpapier ausgebreitet und bei gelinder Wärme getrocknet.

Ergiebt sich nach vollkommenem Trocknen einer kleinen Menge, dass der Geschmack noch etwas bitter ist, so wird das halbgetrocknete Präparat im Mörser mit heissem destillirtem Wasser verrieben und so lange damit ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit geschmackfrei ist, worauf das Präparat getrocknet und fein zerrieben wird.

Die bitterschmeckenden Waschflüssigkeiten können später durch Abdampfen concentrirt und nach Abkühlung das gefällte bittere Chinatannat gesammelt werden. Man muss hierbei jedoch im Auge behalten, dass das Tannas Chinini bei Verschiedenheit der zur Fällung benutzten Mengen Gerbsäure kein Präparat von constanter Zusammensetzung ist. Eine Lösung von Chinin lässt sich mit verschiedenen Mengen Gerbsäure vollkommen präcipitiren, weil diese Säure die Eigenschaft besitzt, mit Chinin nicht allein quantitativ verschiedene Verbindungen zu bilden, sondern auch sowohl Chinin als Gerbsäure bis zu einer gewissen Grenze mit dem gebildeten

Tannat mitzureissen. Man muss sich daher bei der Bereitung des gewöhnlichen Chininum tannicum an die officielle Vorschrift halten.

Es ist mir bei dieser Behandlungsweise klar geworden, dass Erwärmen, welches ich bei Bereitung des gewöhnlichen Chininum tannicum sowohl bei der Fällung als beim Trocknen sorgfältig vermeide, weil sonst das Präparat bisweilen harzartig zusammenbackt und das Product eine sehr dunkelgelbe Farbe bekommt, keinen nachtheiligen Einfluss ausübt, wenn man es in der beschriebenen Weise ausführt. Wohl wird die Flüssigkeit, in welcher das gerbsaure Chinin suspendirt ist, dunkler gefärbt, aber nach Filtriren und Auswaschen bis zu der Zeit, wo dieselbe farblos abläuft, bleibt das Chininum tannicum wenig gefärbt zurück und liefert, vollständig bei gelinder Wärme getrocknet, ein Product von gelblichgrauer Farbe.

Erst nach der Vollendung vorstehenden Artikels kam ich auf den Gedanken, ob sich nicht durch einfaches Auswaschen des gewöhnlichen Chininum tannicum mit heissem Wasser dasselbe Resultat erhalten lasse, dass nemlich daraus das bittere, in heissem Wasser lösliche Tannat ausgewaschen werden könne und ein nicht bitteres Salz hinterlasse. Ich kam auf diesen Gedanken, weil ich zu der Erfahrung gelangt war, dass ich kein befriedigendes Resultat erhalten konnte, ehe das auf die beschriebene Weise dargestellte Präparat so lange mit heissem Wasser ausgewaschen war, bis das ablaufende Liquidum keinen bitteren Geschmack mehr besass und vor Allem beim Abkühlen keine milchige Beschaffenheit mehr annahm. Diese Vermuthung hat sich mir durch den Versuch auch bestätigt.

Eine bestimmte Quantität von mir selbst bereiteten gewöhnlichen Chinintannats wurde in einem Schälchen mit Wasser vermengt und auf einem Heisswasserbade unter starkem Umrühren etwa eine Viertelstunde lang erwärmt, dann unmittelbar auf ein Filtrum gebracht und nun so lange mit kleinen Quantitäten heissen Wassers ausgewaschen, bis die durchgehende Flüssigkeit nicht mehr bitter schmeckte und beim Abkühlen nicht mehr lactescirte.

Nach vollkommenem Abtropfen konnte das Filtrum mit seinem Inhalt ohne Mühe bei gelinder Wärme getrocknet werden und lieferte das verlangte geschmackfreie Chininum tannicum. Das durch Verdampfen der concentrirten Waschwasser und Abkühlen entstehende Präcipitat war von ausserordentlich stark bitterm Geschmack.

Als Schlussfolgerung aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Bereitung von Tannas Chinini neuter (geschmackfreies Chinintannat) auf die einfachste Weise durch gehöriges Auswaschen von Chininum tannicum geschehen kann.

Ueber eine falsche Senna.

Von E. M. Holmes.

Vor Kurzem wurde in London unter dem Namen "schöne Senna" eine Waare ausgeboten, welche sich durch ihre botanischen Merkmale beträchtlich von der ächten Drogue unterscheidet, obwohl sie in Form und Farbe der Tinnevelly-Sorte ähnelt. Vorläufig waren nur zwei Ballen davon angekommen, aber die ungeheure Menge von 200 Tonnen (4000 Centner) in Aussicht gestellt. Diese Nachricht forderte um so mehr zur näheren Kenntnissnahme der Novität auf; ich unterzog mich derselben und fand, dass allerdings hier die Blätter einer Leguminose vorliegen, die möglicherweise selbst zur Gattung Cassia gehört, obwohl zu einer ganz anderen Abtheilung als die officinelle Senna. Da die Gattung Senna eine sehr artenreiche ist, so zog ich den Professor Oliver mit ins Interesse, und dieser sprach die Vermuthung aus, dass die in Rede stehende Drogue von Cassia brevipes DC., welche in Costa Rica und Panama einheimisch ist. stamme. Bestätigung geben einige in einer neuen Probe enthaltene Blüthen und junge Zweige. Die Abtheilung Chamaecrista, zu welcher diese Senna-Art gehört, enthält Kräuter und Sträucher mit gefiederten Blättern, deutlichen Afterblättern

und Blüthen, welche entweder einzeln in den Blattachseln oder auch fast büschelig auf einem sehr kurzen allgemeinen Stiele sitzen. Jene Abtheilung enthält 78 Arten, aber die kleine aus 9 bestehende Gruppe, wozu Cassia brevipes gehört, besteht aus Pflanzen, welche so nahe zusammen gehören, dass sie eine fortlaufende Reihe bilden, denn die Blätter sehen sich sehr ähnlich. Unsere Pflanze unterscheidet sich jedoch von ihren Nachbarn durch ihre kurze stark behaarte Hülse, deren Haare goldgelb und nicht angedrückt sind.

Ich lasse nun eine Beschreibung der Drogue folgen. erwähnten Zweige haben haarige Stengel, die Blätter sind abwechselnd, zusammengesetzt, mit sehr kurzem Stiel, zweizackig, und die Spindel endigt in eine äusserst feine kurze haarförmige Spitze. Die Blättchen, welche so nahe zusammenstehen, dass sie fast einander decken, sind ganzrandig, an der Basis ungleich, ungefähr 11/4 Zoll lang, im äusseren Umriss ziemlich elliptisch, am untern Ende weniger gekrümmt als am oberen, am Ende stachelspitzig. Der bemerkenswertheste Charakter besteht aber in dem Aderverlauf. Drei Hauptadern gehen von der Basis des Blattes aus, divergiren nur wenig und setzen sich fast bis zur Spitze des Blattes fort. Jede dieser 3 Adern verzweigt sich fiederig in sehr spitzem Winkel (etwa 7°), so dass ein flüchtiger Blick das Blatt gabelig Die zwei unteren Blättchen an geadert erscheinen lässt. jedem Blatte sind kleiner als die beiden oberen. sind bräunlich, ungefähr doppelt so lang als breit, und mit gelblichen aufrecht stehenden Haaren bedeckt. Die Afterblätter sind lanzettlich mit herzförmiger Basis, und haben zahlreiche kleine Adern. Die Blumen sind gross und gelb, mit steifen trocknen Kelchblättchen, und stehen einzeln in den Blattachseln.

Da ich es wegen der systematischen Stellung für wahrscheinlich hielt, dass Cassia brevipes dieselben purgirenden Eigenschaften besitze wie die Sennesblätter, so bereitete ich zwei Aufgüsse, eine von ihr und eine von der Tinnevelly-Senna in gleichem Verhältniss. Aeusserlich waren die beiden Aufgüsse sehr ungleich, denn der von der Senna hatte eine

gesättigt braune, hingegen der andere eine fast wie Mandelöl helle Farbe. Beide reagirten neutral und gaben mit essigsaurem Bleioxyd, Galläpfeltinctur und Eisenchlorid ähnliche Niederschläge, doch waren die von Cassia brevipes blasser und geringer, als die von der Senna. Geschmack und Geruch beider stimmten nahe miteinander überein.

Der Aufguss von ¹/₄ Unze Blätter der Cassia brevipes zeigte sich wirkungslos auf den Organismus, während ein ebenso starker Aufguss der Tinnevelly-Senna sich als entschiedenes Purgans erwies. Aber auch selbst die doppelte Dosis der ersteren, also ein aus ¹/₂ Unze derselben bereiteter Aufguss äusserte keine Wirkung. Diese neue Senna ist mithin gänzlich zu verwerfen, und ein Zusatz derselben zur ächten Senna als Fälschung anzusehen. (Aus dem Pharm. Journal and Transactions durch d. Pharmacist 1875, No. 3, p. 77.)

Ueber benzoësaures Lithion.

Von E. B. Shuttleworth.

Dieses Salz ist gegen gewisse Störungen in den Functionen der Harnorgane empfohlen worden und scheint besser zu wirken als das Lithion in den andern bisher angewandten Formen. Dem kohlensauren Lithion steht seine Schwerlöslichkeit im Wege, und das allerdings leichter lösliche eitronensaure Lithion ist wegen seiner Zerfliesslichkeit nicht bequem zu bereiten und zu dispensiren. Das benzoësaure Lithion treffen diese Vorwürfe nicht, und es hat noch den Vorzug, eine Säure zu enthalten, welche ebenfalls im Rufe eines Heilmittels bei Harnkrankheiten steht.

Im Handel kommt es bis jetzt noch nicht vor, aber seine Darstellung unterliegt keiner Schwierigkeit. Am besten verfährt man, indem man kohlensaures Lithion mit Benzoësäure behandelt, z. B. 1 Unze des erstern in einer Porzellanschaale mit 9 Unzen Wasser übergiesst, mässig erwärmt und so lange Benzoësäure einträgt, bis kein Brausen mehr erfolgt. Man

bedarf dazu ungefähr $3\frac{1}{4}$ Unzen Säure. Hierauf verdunstet man die Solution zur Trockne. Die Ausbeute beträgt beinahe $3\frac{1}{4}$ Unzen.

Watts giebt an, diese Verbindung krystallisire nicht; das ist aber ein Irrthum. Sie bildet perlmutterglänzende Schuppen oder Blätter und sieht dem Jodcadmium ähnlich; die Krystalle fühlen sich seifig oder fettig an, schmecken nicht unangenehm süsslich kühlend, sind luftbeständig, und ihre Lösung reagirt sauer.

Das Salz löst sich bei $+15^{\circ}$ C. in $3\frac{1}{2}$ Theilen, und bei 100° in $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser, ferner in 10 Theilen kaltem Weingeist von 0,838 spec. Gew. (Americ. Journ. of Pharm. 1875. No. 3, p. 113.)

Ueber die Entstehung des Traganths. 1

Die Erzeugung des Gummi durch die Pflanzen scheint von einem eigenthümlichen krankhaften Zustande abzuhängen, dessen Hauptphasen von Trécul im Jahre 1860 studirt und beschrieben sind. Dieser Gelehrte hat sich nur mit der Bildung des Gummi in den Rosaceen beschäftigt, aber man nimmt allgemein an, dass das durch die Acacien producirte, welches als Handelsartikel eine weit grössere Wichtigkeit besitzt, aus ähnlichen Processen hervorgeht.

Die Gummi-Krankheit entspringt aus einer Art Vollsaftigkeit der jungen Gewebe. Die Säste, indem sie massenhaft mit den neuen Zellen in Berührung kommen, erweichen, verletzen und desorganisiren dieselben schliesslich. Dadurch entstehen dann mit Flüssigkeit angefüllte Räume, worin die Trümmer der zerstörten Gewebe schwimmen. Nach und nach erweitern sich, in Folge des Auseinanderfallens der benachbarten Zellen, die Räume noch mehr, und wenn sie sich in unmittelbarer Nähe der Epidermal-Schichten besinden, so können sie sich an der Oberstäche der Pflanze Lust machen und einen mehr oder weniger weiten Riss erzeugen. Bleiben

¹⁾ Journ. de Méd. de Bruxelles. Juli 1875, p. 56.

sie aber allseitig geschlossen, so werden sie mit der Zeit Gummi-Behälter. Dieses Gummi erscheint im Umfange der Höhlung unter der Gestalt gelatinöser Wärzchen, welche wachsen, sich gelb oder braun färben und zuletzt den leeren Raum ausfüllen. In der Nähe der Fasern scheint es zuerst aus ihren Wänden zu schwitzen, dann allmählig sie selbst mit ihrem Inhalte umzuwandeln. Wenn die Räume neben der Rinde oder in holzigen wenig widerstandsfähigen Schichten entstanden sind, so tritt ihr Inhalt in Form der bekannten durchsichtigen Thränen heraus.

So verhält es sich mit der Entstehung der Gummiarten in den Rosaceen und Acacien, welche wesentlich aus Gummisäure oder Metagummisäure bestehen.

Davon durch seinen Ursprung und seine Eigenschaften wesentlich verschieden ist der Traganth. Nach Hugo Mohl wäre derselbe gleichfalls ein pathologisches Product, das einige Aehnlichkeit mit den vorigen hätte: er ist, wie M. sagt, das Resultat einer mehr oder weniger vollständigen Umwandlung der Zellen des Marks und der Markstrahlen in eine gelatinöse Materie, welche durch Einwirkung des Wassers um das mehrere Hundertfache der ursprünglichen Grösse der Zellen Wenn man die anatomische Structur der Astraanschwillt. gali, welche diese Materie liefern, untersucht, so findet man das Mark und die Markstrahlen mehr oder weniger verändert und in allen Zwischenstadien, die die verschiedenen Umwandlungsphasen zu verfolgen gestatten. Die Zellen, welche anfangs eine harte hornartige Consistenz angenommen haben, ohne ihre Form zu verändern, verdichten sich zuletzt zu einer homogenen Masse, worin ihre Wände nicht mehr zu erkennen sind.

Dieser Ursprung schien hinterher die Ansicht Guibourt's zu bestätigen, wonach der lösliche Theil des Traganths aus Arabin und der unlösliche aus einem Gemenge von Cellulose und Stärkmehl, beide theilweise verändert, bestehen. Diese Ansicht ist aber ebenso wenig genau, wie diejenige, welcher man allgemein in den Büchern begegnet, nemlich: der lösliche Theil unterscheidet sich vom Arabin dadurch, dass er von

Eisenoxydsalzen nicht verdickt wird und dass er, durch Weingeist gefällt, eine ganz eigenthümliche schleimartige Consistenz zeigt. Und was den in heissem Wasser unlöslichen Theil betrifft, so gab man ihm den Namen Bassorin; er habe die allgemeine Zusammensetzung der Amylaceen, weiche von der Cellulose bedeutend ab, und charakterisire sich besonders durch die Fähigkeit, im Wasser stark aufzuquellen.

Guibourt gab als Bestandtheil des Traganths Stärkmehl an, und Andere machten dieselbe Wahrnehmung. Der wurmförmige enthält mehr davon als der blättrige, und die Art und Weise, wie sich nach Mohl der Traganth bildet, würde auch sehr leicht die Anwesenheit des Stärkmehls erklären. Allein man begreift, wenn man so viel Mühe hat, sich hinsichtlich eines so leicht zu erkennenden Körpers zu verständigen, wie viel schwieriger es ist, sich über die Natur derjenigen Materie zu vereinigen, welche die Hauptmasse des Traganths ausmacht und ihm seine wesentlichsten Eigenschaften verleihet. In der That herrschte darüber auch eine grosse Verwirrung, und es freut uns daher um so mehr, einer Arbeit von Giraud zu begegnen, welche über die Frage ein unerwartetes Licht verbreitet.

Wenn man, sagt der Verfasser, 1 Theil Traganth mit 50 Theilen Wasser, welches 1 Proc. Salzsäure enthält, digerirt, hierauf filtrirt und die Flüssigkeit mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, so besteht der dadurch allmählig entstandene Niederschlag aus pektinsaurem Baryt. Hat sich derselbe gehörig gesammelt, und man wäscht ihn dann, vertheilt ihn wieder in Wasser und behandelt ihn mit Salzsäure oder Essigsäure, so löst sich die Base, während die Pektinsäure zurückbleibt. Auf diese Weise kann man aus dem Traganth 60 Procent Pektinsäure gewinnen.

Das so eben angegebene Verfahren beweist, dass die Pektinsäure im Traganth nicht präexistirt, sondern sich erst aus einer andern Substanz erzeugt. Giraud giebt darüber folgende Aufschlüsse.

1) Vom Traganth löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser, keineswegs, wie man angegeben findet, 30 bis 50 Proc.

Was sich löst, ist nicht ein dem Arabin ähnlicher Körper, sondern ein Gemenge.

- 2) Digerirt man den Traganth mit seiner 50 fachen Menge Wasser im Wasserbade, so wandelt sich binnen 24 Stunden sämmtliche gummöse Substanz in lösliches Gummi um, und hat dabei die Eigenschaft verloren, sich nach dem Trocknen aufzublähen. Das neue Product ist aber kein Arabin, sondern Pektin.
- 3) Behandelt man dieses Product mit Wasser, worin 1 Proc. Säure, im Wasserbade, so wird es binnen 2 bis 3 Stunden vollständig löslich, ist aber noch immer wesentlich Pektin, durch Weingeist fällbar, aber kein Gummi, wie man angegeben findet. Der dabei zugleich entstehende Zucker macht kaum den zehnten Theil der angewandten Substanz aus.

Der Traganth verwandelt sich also unter diesen verschiedenen Einflüssen in Pektin, welches in Wasser löslich, durch Weingeist fällbar und fähig ist, durch Einwirkung von Alkalien pektinsaure und metapektinsaure Verbindungen zu geben. Dieses Pektin selbst entsteht aus einem unlöslichen Pektinkörper, welcher über die Hälfte des Traganths ausmacht und mit Frémy's Pektose identisch zu sein scheint.

Bekanntlich kommt die Pektose reichlich in dem Schlauchgewebe vieler Früchte und Wurzeln vor; sie begleitet fast immer die die Umhüllungen bildende Cellulose, kann aber nicht mit ihr verwechselt werden, denn die Cellulose verwandelt sich unter dem Einflusse der Säuren erst in Dextrin und dann in Zucker, nie in Pektin.

Die Beobachtungen von Giraud scheinen also Mohl's Angabe, wonach die Cellulose der Astragali sich in Traganth umändern soll, zu entkräften.

Nach des Verf. Analysen hat der Traganth folgende durchschnittliche Zusammensetzung in hundert Theilen:

20 Wasser.

2 — 3 Stärkmehl.

60 Pektinkörper.

3 Mineralstoffe.

8-10 lösliches Gummi.

Spuren stickstoffhaltiger Ma-

3 Cellulose.

terie.

W.

B. Monatsbericht.

Das Krystallisationswasser des schwefelsauren Chinins.

Cownley bestätigt die Angabe von Jobst und Hesse, dass frisch bereitetes schwefelsaures Chinin $7^{1}/_{2}$ Mol. Wasser enthält. An trockner Luft verliert das Salz soviel Wasser, dass noch 2 Mol. übrig bleiben. Die gleiche Zusammensetzung findet sich bei dem auf 100° erhitzten Salze, bei $110-120^{\circ}$ wird es wasserfrei, das wasserfreie Salz nimmt aber an feuchter Luft nach und nach wieder 2 Mol. Wasser auf. (The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 323. Septb. 1876. p. 189.).

Der sogenannte Herapathit und ähnliche Acidperjodide.

Der sogenannte Herapathit wurde zuerst 1852 von Herapath, welchem zu Ehren er benannt war, in die chemische Literatur eingeführt. Schon 1845 beschreibt ihn jedoch Bouchardat (Nouveau formulaire magistral. Paris 1845, S. 261) als dunkelgrüne, glänzende Krystallschuppen und erwähnt seine Bildung durch Zusatz von Jodeisen mit überschüssigem Jod zu der sauren Lösung eines Chininsalzes und Umkrystallisiren des gebildeten, braunen Niederschlags aus Weingeist.

Diese Beobachtungen waren Herapath offenbar ganz unbekannt, als sein Schüler Thelps zufällig auf den Herapathit stiess. Bouchardat spricht nur im Allgemeinen von "saurer" Lösung, während die Verbindung nur aus "schwefelsaurer" Lösung entsteht und selbst Schwefelsäure enthält.

Nach S. M. Jörgensen bildet Chinin ausser dem Herapathit mehrere ähnliche Verbindungen. Dieselben zerfallen in zwei Reihen; die erstere, zu welcher der Herapathit gehört, hat auf 4 Mol. Chinin 3 Mol. H² SO⁴ und ist ziemlich constant, die andern auf 2 Mol. Chinin 1 Mol. H² SO⁴, und zerfallen ihre Salze leicht.

1. Hampathit 4 (***) 11** 1** 20*, 3 H** SO*, 2 HJ, J** + x aq. Im puthehaten wehalt man diese Verbindung und fast in der thornotrachen Menge beim Audosen des neutralen Chininsulfats in der berechneten Menge H** SO*. Erwärmen mit reichlichem Mengent bin sam Serien. Versetzen mit den berechneten Mengen H! und I. ersere in wässriger, letzteres in weingen H. und I. ersere in wässriger, letzteres des Ganzen.

th kernal was to dunkelglasgrünen, cantharidenglänzenton Kasson. Kommders interessirten zwei Fragen, ob der
thompsaint wattich unverändertes Chinin enthalte, und ob er,
nur thompsaid armimmt, alles Jod als solches, keines als Jodunagangen grandate?

- Aus der Kerapathit enthält unverändertes Chinin: Aus der Gerapathit enthält unverändertes Chinin: Aus der Gerapathit schwacher, kalter, wässriger, schwefliger Säure gerapathit in Newholden lässt sich, nach Austreiben des geringen in Newholden der SO's durch schwaches Erwärmen, durch in Market Ammoniak amorphes, in Aether leicht lösliches in Ausfällen.
- Ther Herapathit enthält 1/3 seines Jods im Zustande von in weisten von the seed of the see
- 2. Chininperjodidsulfat 8 C²⁰H²⁴N²O², 6 H²SO⁴, 4 HJ, J¹⁰. Man löst 1 Mol. neutrales Chininsulfat und 2 Mol. H²SO⁴ in Weingeist, erhitzt bis zum Sieden und fügt 1 Atom Jod in heisser, weingeistiger Lösung hinzu. Das Salz bildet dünne rhombische Blätter, welche in Masse metallglänzend und olivengräulich erscheinen. Es ist in kaltem Weingeist schwer löslich und ist sicher als 2 Mol. Herapathit, durch 1 Mol. Jod verbunden, aufzufassen.
- 3. Chininperjodidsulfat $4 C^{20} H^{24} N^{2} O^{2}$, $3 H^{2} SO^{4}$, 2 HJ, $J^{6} + 2 H^{2} O$ wird gebildet durch Zusatz von Jodtinctur zu heisser, weingeistiger Herapathitlösung, am besten etwa 1 Theil Jod auf 3,5 Thle. Herapathit.

Das Salz krystallisirt in langen flachen Nadeln, hellgelb bis hellolivengelb; in Masse ist die Verbindung metallglänzend, bronzegelb.

Ausser den hier angeführten Chininperjodidsulfaten stellte Verfasser noch 4 weitere und eine Reihe von Methylchininperjodidsulfaten dar. (Journ. f. pract. Chem. 14, 213.) C. J.

Organische Sulfinverbindung.

Einer grösseren Arbeit über organische Sulfinverbindungen von Dr. Friedrich Krüger entlehne ich folgende Daten.

Die Sulfinverbindungen entdeckte von Oefele, der durch Einwirkung von Jodäthyl auf Schwefeläthyl $S(C^2H^5)^2$ das Triäthylsulfinjodid $S(C^2H^5)^3J$ erhielt.

- 1) Diäthylmethylsulfinjodid S (C³H⁵)² CH³J erhielt Krüger durch Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefeläthyl. Die Jodverbindung war jedoch nicht im reinen Zustande zu erhalten, es wurde daher durch Schütteln derselben mit feuchtem AgCl das Chlorid dargestellt, um von diesem aus weitere Verbindungen zu gewinnen.
- 2) Diäthylmethylsulfin Platinchlorid $\left(8 \frac{\left(C^2 H^5\right)^3}{CH^3 Cl}\right)^2 + PtCl^4$ entsteht beim Vermischen des obigen Chlorids mit überschüssigem Platinchlorid. Aus concentrirten Lösungen fällt es als hellrothes krystallinisches Pulver, welches schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist.
- 3) Diäthylmethylsulfingoldchlorid. S $(C^3H^5)^2$ Cl + Au Cl³ wird auf dieselbe Weise bei Anwendung von Goldchlorid erhalten. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung krystallisirt es in langen hellgelben Nadeln, die in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich sind und bei 192° unter Zersetzung schmelzen. (Journ. f. pract. Chem. 14, 193.) C. J.

Glycyrretin.

Bekanntlich spaltet sich das Glycyrrhizin beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und ein braungelbes Harz: Glycyrretin. P. Weselsky und R. Benedikt behandelten letzteres mit Aetzkali unter Schmelzen. Die Schmelze wurde in verdünnter H² SO⁴ gelöst, wobei sich ziemliche Mengen einer nur sehr schwer weiter verschmelzbaren Harzmasse ausschieden, filtrirt und mit Aether geschüttelt, welcher als Reactionsproduct Paraoxybenzoësäure aufnahm. (Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1158.)

では、「から大きちかんというないとなった。」とはないからいできません。 またまま 大きなない こうとうじゅう でんない おいちょうしん

Zur Darstellung von Monobromcampher

versuchte Linthicum die drei Methoden von Maisch, Lloyd und Dubois. Die letztere Methode ist der von Gault ähnlich, unterscheidet sich aber von ihr durch die Behandlung des Rohproducts mit kohlensaurem Natron und durch das fast vollständige Fehlen aller Nebenproducte. Nach Dubois werden 75 g. Campher in eine Retorte gebracht und 80 g. Brom auf einmal zugesetzt. Beide Substanzen vereinigen sich mit schwacher Erwärmung und bilden eine Flüssigkeit. Nach zwei bis drei Stunden wird die Mischung auf dem Wasserbade auf 100° C. erhitzt, und wenn die Reac tion vollendet ist, wird der Retorteninhalt mit einer warmen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, dann in siedendem Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt.

Bei Anwendung der genannten drei Methoden wurden die von Maisch 1872 angegebenen Resultate bestätigt; nach Dubois konnte Linthicum keine Krystalle von Monobromcampher erhalten, erhielt aber schöne grosse, nadelförmige Krystalle, als er die resultirende Masse auf 132° C. erhitzte und mit heissem Benzin behandelte. Lloyd schreibt vor, etwas über 1 Atom Brom auf 1 Molecül Campher anzuwenden, Linthicum findet, dass das alkalische Carbonat in der Vorlage nur wenig angegriffen wird, weil nur sehr wenig freie Bromwasserstoffsäure vorhanden ist. Um die hier resultirende braune, ölige Masse zum Krystallisiren zu bringen, was weder aus warmem Alkohol noch aus Benzin gelang, wurde das Ganze in eine Retorte gebracht, auf 132° C. erhitzt und aus heissem Benzin krystallisirt, worauf Krystalle von Monobromcampher und eine grosse Menge öliger Flüssigkeit erhalten wurden.

Die Versuche ergaben, dass zwei Atome Brom auf ein Molecül Campher erforderlich sind, und dass Monobromcampher sich am besten bei 132°C. bildet. (American Journal of Pharm. Vol. XLVIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 346.)

Nitroalizarin.

Durch Einwirkung von Dämpfen salpetriger Säure auf Alizarin in dünner Schicht hat Rosenstiehl ein aus Chloroform in orangefarbenen Schuppen krystallisirendes Mononitrat des Alizarins erhalten, für welches er die Formel C? H? (NO)O² angiebt und als dessen interessanteste Eigenschaft er die sonst keiner Nitroverbindung zukommende Fähigkeit bezeichnet, sich nicht allein auf der animalischen, sondern auch auf der vegetabilischen Faser durch eine Beize mit gelber Farbe fixiren zu lassen. (Bull. de la Soc. Chim. de Paris. Tom. XXVI. No. 2. pag. 63.) Dr. G. V.

Isomere Rosaniline.

Nach Angabe von A. Rosenstiehl sind an der Bildung des Anilinroths drei Alkaloïde betheiligt: Anilin, Toluïdin und Pseudotoluïdin. Die beiden ersten für sich sind nicht im Stande den rothen Farbstoff zu erzeugen, das Pseudotoluïdin allein besitzt diese Eigenschaft. Es veranlasst die Bildung eines isomeren, von Rosenstiehl β -Rosanilin genannten Rosanilins von der Constitution:

 $N^3 H^3 \cdot C^6 H^4 \cdot 2 (\beta \cdot C^7 H^6) H^2 O.$

Bei der betreffenden Reaction geht ein Theil des Pseudotoluïdins unter Verlust von CH² in Anilin über und dieses nimmt zusammen mit dem Ueberschuss des Pseudotoluïdins an der Bildung des Anilinroths Theil. Der gleiche isomere Körper entsteht bei der Einwirkung der Arsensäure auf ein direct bereitetes Gemenge von Anilin und Pseudotoluïdin.

Eine Mischung von Anilin und Toluïdin liefert ein zweites isomeres Product, das α -Rosanilin:

 $N^8 H^3 \cdot C^6 H^4 \cdot 2(\alpha C^7 H^6) H^2 O.$

Eine dritte isomere Verbindung enthält folgende Gruppirung des Anilins und der beiden Toluïdine:

N³ H³ . C⁶ H⁴ . α C⁷ H⁶ . β C⁷ H⁶ . H² O.

Sie bildet den Hauptbestandtheil des Toluenroths und der Fuchsine und kann auf zwei Arten erhalten werden, zunächst aus dem flüssigen Toluïdin des Handels, welches eine Mischung von Toluïdin mit Pseudotoluïdin darstellt, von denen das letztere bei seiner theilweisen Zerstörung das zur Erzeugung des Anilinroths nöthige Anilin liefert; sodann mit Hilfe einer Mischung von Anilin mit den beiden Toluïdinen. Die Leichtigkeit, mit welcher dieses im Verhältniss der Aequivalente hergestellte Gemenge das Anilinroth erzeugt, spricht deutlich dafür, dass wir es in ihm mit einem dritten isomeren Körper und nicht mit einem Gemenge der beiden vorhergehenden zu thun haben. Chemische und physikalische Eigenschaften der drei Rosaniline reichen bei ihrer grossen Uebereinstimmung nicht zur Unterscheidung

aus, man muss zu diesem Behuse die Alkaloïde selbst durch die reducirende Wirkung von Jodwasserstoff regeneriren. (Annales de Chimie et de Physique, V. Série. Tome VIII. pag. 176.)

Dr. G. V.

Zusammensetzung des Leuchtgases.

Berthelot hat sehr grosse Mengen von Leuchtgas auf seine Bestandtheile untersucht, indem er dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure streichen liess, wobei letztere eine Reihe von Producten der trockenen Destillation absorbirte. Hiernach fänden sich in 1 Million Volumen des von Brom absorbirbaren Antheils des Pariser Leuchtgases:

| Dampfförmiges Benzin, C ⁶ H ⁶ | 35,000 | VolTheile. |
|---|-----------|------------|
| Acetylen C ² H ² | 1000 | |
| Aethylen C ² H ⁴ | 1000-2000 | (A) |
| Propylen C ⁸ H ⁶ | 2,5 | 0.00 |
| Allylen C ⁸ H ⁴ | 8 | |
| Butylen C4 H8 und analoge | Spuren | |
| Crotonylen C4 H6 | 31 | 3.40 |
| Teren C ⁵ H ⁸ | 42 | 1. |
| Den vorhergehenden ähnliche, ab | er | |
| polymerisirte Kohlenwasserstoff | e 83 | 9 |
| Diacetylen und analoge | 15 | |
| | | |

Nach Berthelot verdanken alle diese und noch viele andere in dem Producte der trockenen Destillation der Steinkohlen vorkommende Kohlenwasserstoffe ihr Entstehen reciproken und directen Metamorphosen der vier Fundamentalkohlenwasserstoffe Acetylen, Aethylen, Methyl und Formen unter dem Einflusse der Rothglühhitze. Durch Erfüllung dieser Bedingung hat Berthelot aus Acetylen und Benzin das Styrolen, aus Styrolen und Acetylen das Naphthalin, aus Acetylen und Naphtalin das Acenaphten, aus Styrolen und Benzin das Anthracen synthetisch darzustellen vermocht. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. pag. 97 und 273.)

Analyse des Wassers aus dem artesischen Brunnen der Stadt Sheboyan, Wiskonsin.

Chandler und Cairns fanden in einer Gallone von 231 C." folgende Basen und Säuren:

Bl.

| • | |
|---|-----------|
| | Gran. |
| Natrium | 120,7034 |
| Kalium | |
| Natrium | 0,0175 |
| Calcium | 63,3626 |
| Baryum | Spuren |
| Magnesium | 13,8730 |
| Eisen | 0,1587 |
| Mangan | 0,0542 |
| Aluminium | 0,1283 |
| Baryum Magnesium Eisen Mangan Aluminium Chlor Brom Jod Schwefelsäure Phosphorsäure Rorsäure Rorsäure | 252,1086 |
| Brom | 0,1458 |
| Jod | Spuren |
| Schwefelsäure | 99,8986 |
| Phosphorsäure | 0,0175 |
| Borsaure | Spuren |
| Kohlensäure in Carbonate | 3,8777 |
| - für Bicarbonate . | 3,8777 |
| Kieselsäure | 0,4665 . |
| Kieselsäure | Spuren |
| Wasser in den Bicarbonaten . | 1,5863 |
| Sauerstoff im Kalksulfat | 19,9797 |
| - im Kalkphosphat . | 0,0060 |
| - in den Carbonaten . | 1,4100 |
| oder in Salzen | 589,2534. |
| Chlornatrium | 306,9436 |
| Chlorkalium | 14,4822 |
| Chlorlithion | 0,1062 |
| Chlorlithion | 54,9139 |
| Chlorcalcium | 27,8225 |
| Bromnatrium | 0,1873 |
| Bromnatrium | Spuren |
| Schwefelsaurer Kalk | 169,8277 |
| - Baryt | Spuren |
| Doppeltkohlens. Kalk | 13,6583 |
| - Eisen | 0,5044 |
| - Mangan | 0,1742 |
| Phosphors, Kalk | 0,0383 |
| Saures borsaures Natron | Spuren |
| Thonerde | 0,1283 |
| Kieselsäure | 0,4665 |
| Kieselsäure | Spuren |
| OIBUILIONO OUNTO | |
| winn Chamint No 70 April | 589,2534. |

(The american Chemist. No. 70. April 1876. p. 370.)

Kohlensäurehaltige Mineralquelle bei Gerolstein in der Eifel.

Diese im Kyllthale bei Gerolstein entspringende Quelle zeichnet sich nach Apotheker F. Winter nicht allein durch ihren Reichthum an freier Kohlensäure aus, sondern enthält auch nicht unbeträchtliche Mengen Kochsalz, kohlensaures Natron, kohlensaure Magnesia und Glaubersalz. Nach Winter's Analyse enthalten 10000 Theile:

| Chlornatrium | 15,12 00 |
|-----------------------|-----------------|
| Schwefelsaures Natron | 3,7600 |
| Kohlensaure Magnesia | 2,9000 |
| Kohlensaures Natron | 7,3600 |
| Kohlensauren Kalk | 2,6400 |
| Kohlens. Eisenoxydul | Spuren |
| Kieselsäure | 0,2200 |
| · - | 32,0000. |

An freier Kohlensäure sind darin enthalten 42,2500; diese Mineralquelle gehört demnach mit zu den vorzüglichsten Deutschlands. (15. Ber. d. Offenbacher Vereins für Naturkunde.)

C. J.

Neues Nickelmineral.

Eingebettet in ein serpentinartiges Gestein fand Garnier auf Neucaledonien in grossen Massen ein jetzt nach ihm "Garnierit" genanntes Mineral, welches ein Hydrosilicat von Nickel und Magnesia darstellt, begleitet von Eisen und Chrom, aber frei von Schwefel und Arsen. Schiffsladungen dieses Minerals sind auf dem Wege nach Frankreich, um dort auf Nickel verarbeitet zu werden. (Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Serie. Tome XXIV. pag. 457.) Dr. G. V.

Eine Braunsteinanalyse.

Als einen Beweis, wie verbreitet die sogenannten selten vorkommenden Körper und wie mannigfach gemischt so viele Mineralien sind, mag hier die von Phipson ausgeführte Analyse eines viel verwendeten Braunsteins eine Stelle finden.

| Wasser . | | | | | | | | 2,02 |
|-------------|------|---------------|-----|----|------------|---|---|----------------|
| Manganhy | perc | ху | ď | | | | | 72,17 |
| Manganoxy | | | | | | | | 6,20 |
| Eisenoxyd | | | | | | | | 3,66 |
| Thonerde | | | | | | | | 0,90 |
| Yttererde | | | | | | | | 0,10 |
| Baryt . | | | | | | | | 0,58 |
| Kalk | | _ | | | | _ | | 4,01 |
| Magnesia | | | | | | | | 0,24 |
| Bleioxyd | | | | | | | | 0,14 |
| Kupferoxy | | | | | | | | 0,09 |
| Wismuthox | | | | | | | | Spur |
| Nickeloxyd | | | | | | | | 0,04 |
| Cobaltoxyd | | | | | | | | Spur |
| Zinkoxyd | | | | | | | | Spur |
| Thalliumox | vd | | | | | | | 0,01 |
| Indiumoxy | | | | | | | • | deutliche Spur |
| Arsensäure | | | • | | | • | • | 0,15 |
| Phosphorsä | | Ť | • | • | • | • | | 0,35 |
| Kohlensäur | | | | • | | • | | 3,20 |
| Kali | • | • | • | • | • | • | • | 0,70 |
| Lithion . | • | • | • | : | : | • | • | Spur |
| Kieselsäure | | | | | | • | • | |
| | | | | | | | • | 4,00 |
| Verlust, in | ciu | 81 V (| e r | ıu | 0 r | | • | 1,44 |
| | | | | | | | 1 | 100,00. |
| | | | | | | | | |

(Bulletin de la Soc. Chim. de Paris. Tome XXVI. No. 1. p. 9.) Dr. G. V.

Beimengungen des Molybdänglanzes.

Allgemein bekannt ist das Vorkommen von Molybdänocker als durch Oxydation entstandener Ueberzug des Molybdänglanzes. Bei der Untersuchung einer Reihe von
Molybdänglanzsorten fand nun Thürach, dass sämmtliche
freie Molybdänsäure oder molybdänsauren Kalk enthalten.

Die Entstehung der freien Molybdänsäure neben schwefelsaurem Kalk, Strontian und Magnesia erklärt sich einfach aus der Oxydation des Molybdänglanzes zu Molybdänsäure und Schwefelsäure, welch' letztere mit den beigemengten Carbonaten des Dolomits, der oft bis zu 4 % Srenthält, sich zu Sulfaten umsetzt. Durch Behandlung mit HCl lassen sich dem Molybdänglanze alle fremden Bestandtheile mit Ausnahme der Kieselsäure entziehen. Nach Thürach

bedient man sich zum Aufschliessen des Molybdänglanzes am besten einer HNO³ von 1,3—1,4 spec. Gew., welche beim Erwärmen das Molybdän rasch in Molybdänsäure überführt; dagegen ist die Aufschliessung desselben durch Rösten sehr zeitraubend. (Journ. f. pract. Chem. 14, 305.) C. J.

Vanadium in amerikanischen Magnetiten.

Dieses seltene Metall, welches wenn auch spärlich, doch sehr verbreitet in Amerika ist und in den Porphyr- und Schieferfelsen, den natürlichen Wässern, dem Schorlamit und Perrowskit und in vielen anderen Mineralien vorkommt, ist von Js. Walz in den amerikanischen Magneteisensteinen gefunden worden.

Qualitativ wies er dasselbe auf folgende Weise nach:

Das fein pulverisirte und durchgesiebte Erz wurde mit wasserfreiem kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat mit HCl angesäuert. Je nach dem Vanadiumgehalt, war der S-Niederschlag hell bis dunkelchocoladenfarbig. Bei 100° C. getrocknet, wurde der S durch CS² gelöst und Vanadiumsulfit mit Titan und Kieselsäure verunreinigt, bleibt zurück. In einem Porzellantiegel zu Vanadinsäure oxydirt, ist dieselbe an der eigenthümlichen Farbe und krystallinischem Gefüge zu erkennen. In so wenig als möglich HCl gelöst und mit soviel Wasser verdünnt, bis die Lösung farblos wurde, brachte sehr verdünnte Ferrocyankaliumlösung eine schön grüne Färbung hervor. Diese Reaction soll für Vanadinsäure sehr empfindlich sein.

Die quantitative Bestimmung gab in den verschiedenen titanreichen Magneteisensteinen von Church mine, nahe Van

Sickles corner N. J. folgende Zusammensetzung:

| | No. 1. | No. 2. | No. 3. | No. 4. |
|---------------|--------|----------|--------|-------------------------|
| Titansäure | 14,45 | 12,19 | 9,82 | 13,30 |
| Phosphorsäure | 0,007 | | | Spuren |
| Vanadinsäure | 0,31 | 0,38 | 0,36 | 0,41 |
| Schwefel | 0,435 | <u> </u> | | |
| Eisen | 55,02 | | _ | 54, 0 4 . |

Aeusserlich waren diese von anderen Magneteisensteinen nicht zu unterscheiden, und ergab die Untersuchung vieler anderer Magneteisensteine aus verschiedenen Gegenden Amerikas, mit wenigen Ausnahmen, einen Vanadingehalt. Es muss desshalb wünschenswerth erscheinen, dass bei Untersuchungen von Magneteisensteinen darauf Rücksicht genommen wird. (The american Chemist. No. 72. Juni 1876. p. 454.)

Vanadium in den amerikanischen Hämatiten und anderen secundären Eisenerzen.

Stillwell untersuchte eine Menge secundärer Eisenerze aus Alabama, Canada West, Staten Island Missouri, Pennsylvania und vieler anderen Gegenden und fand Vanadium in allen, wenn auch oft nur in geringen Mengen vor. Die titanhaltigen und titanfreien Magnetite, welche Walz untersuchte, sind jedoch reicher an Vanadium. Zur Bestimmung reichten oft nur 4—5 g. des Erzes aus. (The american Chemist. No. 47. August 1876. p. 41.) Bl.

Analyse des Gneiss von Manhattan Island.

• Nach Paul Schweitzer ist die Zusammensetzung dieses Gneiss fast identisch mit der eines Gneiss, welchen Bischoff erwähnt (Lehrbuch der chem. u. physik. Geologie. Vol. III. p. 245.)

| SiO ² | 57,2 0 |
|--------------------------------|---------------|
| Al ² O ³ | 19,51 |
| Fe ² O ³ | 9,52 |
| Fe | 0,59 |
| 8 | 0,67 |
| MgO | 4,40 |
| CaO | 5,73 |
| K ² O | 0,28 |
| Na ² O | 2,13 |
| $\mathbf{Verlust}$ | 0,48 |
| | 100,51. |

Starke HCl löst beim Kochen davon auf 9,99 %. Kalilauge dahingegen 3,74 %. (The american Chemist. No. 12. June 1876. pag. 457.)

Galizischer Ozokerit und Ceresin.

Ozokerit wird nach Dr. J. Grabowsky in Galizien (Oesterreich) besonders in Borislaw bei Drohobycz und Ozroiniacz bei Stanislawow gefunden. Beide Oerter liegen am nördlichen Fusse der Karpathen. Die Formation ist miocän und wegen ihrer Petroleumquellen von Wichtigkeit. Ozokerit (Erdwachs), welcher im Jahre 1875 gewonnen wurde, wird an 20 Millionen Kilo geschätzt, wovon 18 Millionen Kilo allein von Borislaw kommen. Mach Fr. Hauer beweisen die grossen Salzkrystalle, womit der Ozokerit gemischt ist, ebenso gut als die Salzquellen in den Petroleum führenden Schichten, dass diese letztere in die Zone der kalkreichen Neogenformation gehöre. Sie enthalten das flüssige und auch das feste Oel (Erdwachs) in mehr oder weniger regelmässigem Lager, Spalten und Rissen. Vermittelst Schachte und Stollen wird es zu Tage befördert; die ersten sind 40 - 80 Meter tief und haben 1 Meter im Quadrat, die letzteren sind dahingegen kurz, wegen der sehr mangelhaften Ventilation und der grossen Menge von Gasen; die Schachte gehen durch eine 8-10 Meter dicke Sandschicht, in welcher sehr dicke Steine vorkommen, dann durch blauen Lehm und plastischen Thon, welcher zahlreiche Mergel-, Schiefer- und Sandsteinschichten enthält. Aus diesem Thon quillt gewöhnlich bei einer Tiefe von 40-50 Meter Petroleum und Ozokerit wird gefunden. Letzterer bildet Klumpen und Schichten von 1-3 Fuss Dicke, so dass oft Stücke von mehreren Hundert Kilo Gewicht vorkommen. Der natürliche Ozokerit ist transparent von rein honiggelber Farbe und hat die Härte des gewöhnlichen Bienenwachses. Häufiger wird natürlich der Ozokerit in dünnen Lagen und in kleinen Stücken gefunden, welche von der Gangart gereinigt werden müssen und können die kleinsten Stücke nur durch einen Waschungsprozess erhalten werden.

Neben gutem, reinem Erdwachs kommen Sorten vor, welche sich besonders durch Härte und Farbe auszeichnen.

Das beste Erdwachs soll eine rein gelbe oder grünliche Farbe haben, leicht zwischen den Fingern zu kneten sein und nach der Schmelze eine prima Sorte Erdwachs geben, welche vorzugsweise zur Bereitung des Ceresin gebraucht wird. Die geringeren Sorten sind dunkel gefärbt und entweder sehr weich, weil sie viel Petroleum noch enthalten oder zu hart, weil sie bei einer hohen Temperatur geschmolzen sind. Letztere gleichen dem Asphalt. Werden diese Sorten gereinigt, so geben sie ein Erdwachs, welches zur Paraffinbereitung verwendet wird.

Es kommen auch zuweilen Ozokeritstücke vor, welche sehr dicht und so hart als Gips sind, über 100°C. schmelzen und doppelfarbig sind (dunkelgrün im reflectirten und rein gelb im refractirten Lichte).

Die Zusammensetzung des Ozokerit wird am besten durch die Formel Cⁿ H²ⁿ ausgedrückt. Ueber seine Bildung ist wenig bekannt. Er scheint durch Oxydation und Verdichtung der Petroleumkohlenwasserstoffe entstanden zu sein, zumal, wie wir später gesehen haben, Kohlenwasserstoffe, z. B. das Naphthalin, durch Oxydation keine Sauerstoff enthaltende Producte sondern Dinaphtyl geben

 $2C^{10}H^8 + O = C^{20}H^{14} + H^2O.$

Indem wir eine ähnliche Oxydation des Hexan oder Octan annehmen, erhalten wir Verbindungen von der Formel Cⁿ H²ⁿ, welche sich mit Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe verdichten und so Veranlassung zur Bildung von sehr complicirten Kohlenwasserstoffen mit hohem Schmelzpunkt geben können, z. B.:

1) $2 C^8 H^{18} + O^2 = C^{16} H^{32} + 2 H^2 O$.

 $C^{16}H^{32} + C^{8}H^{18} + O = C^{24}H^{48} + H^{2}O.$

Nach dieser Hypothese kann die Bildung des Petroleums auf eine Oxydation des Sumpfgases zurückgeführt und so die nahe Beziehung zwischen Ozokerit, Petroleum und Kohle auf die einfachste Weise erklärt werden.

Wie oben angegeben, wird der rohe Ozokerit von seiner Gangart durch Schmelzen gereinigt und zu Paraffin oder Ceresin verarbeitet. Das Schmelzen geschieht entweder auf offnem Feuer oder durch Dampf. Im ersteren Fall wird der Ozokerit in Eisenkessel von 1½ Meter Umfang und 1 Meter Höhe gebracht, abgelassen und der Rückstand mit Wasser gekocht, so dass aller Ozokerit auf dem Wasser zu schwimmen kommt. Im letzteren Falle wird das Schmelzen durch Dampf in derselben Weise wie bei der Paraffin- oder Stearinbereitung bewirkt. Der geschmolzene Ozokerit wird durch mehrere Stunden Ruhe geklärt und dann in eiserne Formen gegossen und kommt so ohne weitere Verpackung in Broden von 50—60 Kilo in den Handel.

Man unterscheidet im Handel 2 Sorten Ozokerit. Die erste Sorte ist soviel wie möglich frei von erdigen Beimischungen und die grünlich braunen bis gelben Stücken klein und durchsichtig. Je heller in Farbe, desto durchsichtiger und desto besser ist der Ozokerit. Die 2 Sorte ist dunkelbraun, fast undurchsichtig, enthält noch eine grosse Menge erdiger Beimischungen und ist im Allgemeinen weicher als

die erste Sorte. Beide werden zur Fabrikation der Paraffine, Brennöle oder Ceresin verwendet. Um Paraffin aus dem Ozokerit zu gewinnen, wird derselbe in eisernen Retorten, welche gegen 700 — 1000 Kilo enthalten, über directem Feuer destillirt. Die Destillationsproducte sind folgende:

 Benzin
 $2 - 8 \%_0$.

 Naphtha
 15 - 20.

 Paraffin
 36 - 50.

 Schwere Oele
 15 - 20.

 Coke
 10 - 20.

Das Paraffin wird gepresst, mit SO³ und K²O behandelt, durch Papier und feine Thierkohle filtrirt und zu Kerzen verarbeitet. Die Naphtha wird auf gewöhnliche Weise gereinigt und die schweren Oele einer fractionirten Destillation unterworfen oder als solche meistens nach Wien gebracht.

Zur Bereitung des Ceresins werden nur die besten Sorten Ozokerit genommen, alle Unreinheiten werden durch SO³ und Thierkohle entfernt. Die verschiedenen Processe werden geheim gehalten und sind durch Patente geschützt, gemeinen wird der Ozokerit mit concentrirter SO⁸ und dem Rückstand, welcher bei der Bereitung des Blutlaugensalzes bleibt, geschmolzen, gepresst, wiederholt mit Blutlaugensalzrückstand behandelt und dann filtrirt. 100 Thle. der ersten Sorte Erdwachs geben an 60-70 Theile weisses Wachs, welches in seinen Eigenschaften dem weissen Bienenwachs sehr ähnlich ist und Ceresin genannt wird. Bei der Fabrikation des Ceresins fallen nur schwefelige Säure und Pressrückstände ab, erstere entweicht oder kann wieder nützlich verwandt werden. In Borislaw sollen allein gegen 1 Million Kilo SO⁸ jährlich verbraucht werden, die Blutlaugensalzrückstände werden von Moravia bezogen.

Verhältnissmässig wird nur eine kleine Menge Erdwachs in Gallizien verarbeitet, das meiste wird nach England, Moravia und Wien verschifft. Das Ceresin wird in grossen Mengen nach Russland exportirt, wo es als Bienenwachs verkauft wird. Um ihm den charakteristischen Wachsgeruch zu geben, wird es zuvor mit etwas Bienenwachs geschmolzen. Gutes Ceresin ist schwer von Bienenwachs zu unterscheiden; die besten Methoden sind folgende:

1) Ceresin wird nicht so leicht zwischen den Fingern geknetet und wird rascher brüchig als Bienenwachs. Eine Mischung von beiden kann auf diese Weise nicht erkannt

werden.

2) Ceresin wird von warmer concentrirter SO³ kaum angegriffen; Bienenwachs dahingegen von derselben vollständig zerstört und kann, wenn es in einer Mischung erkannt, auf diese Weise bestimmt werden.

In vielen Fällen kann Ceresin anstatt des Bienenwachses angewandt werden; 100 Kilo kosten in Wien 32—40 Dollar, wohingegen der Preis des Erdwachses 10—12 Dollar ist. (American Chemist. No. 76. October 1876. p. 123.) Bl.

Pennsylvanische Gasquellen.

Im Bezirk Butler in Pennsylvanien finden sich etwa 35 engl. Meilen von Pittsburg entfernt mächtige Gasausströmungen des Bodens. Einzelne dieser Gasbrunnen geben nur Gas, andere gleichzeitig, oder auch nur anfänglich l'etroleum. Unter diesen interessanten Gasquellen ist die bedeutendste die von Delamater.

Ihr Gas besteht in 100 Theilen aus 0,34 Kohlensäure, einer Spur Kohlenoxyd, 6,10 Wasserstoff, 75,44 Sumpfgas und 18,12 Aethylen, also ganz vorwiegend aus Kohlenwas-Es entströmt der Erde durch ein fünfzölliges Rohr mit einem Druck von 100 Pfund auf den Quadratzoll und mit einer Geschwindigkeit von 1700 Fuss per Secunde. In der Stunde ergiebt dieses eine Ausströmung von rund einer Million Kubikfuss - 1408 Tonnen im Tag. nahme in der Ergiebigkeit hat sich während der mehrjährigen Ausbeutung noch nicht bemerklich gemacht, obwohl die letztere in grossartigstem Maassstabe stattfindet, sowohl als Beleuchtungs - und Heizmaterial nicht nur für die nächst gelegenen Städtchen und Dörfer, sondern auch für das 35 Meilen entlegene Pittsburg, nach welchem das Gas durch eine Röhre geleitet wird, als auch zum Betrieb grosser Hochöfen, wozu es sich vorzüglich eignet.

Unwillkürlich drängt sich der Gedanke auf, dass ein Land, welches in seinen Kohlen und Kohlenwasserstoffschätzen noch so ungeheure Kraftmagazine besitzt, nothwendig dazu kommen muss, mit der Zeit eine erste Rolle in der Geschichte der Menschheit zu spielen. (Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome VIII. p. 566.) Dr. G. V.

Maassanalytische Bestimmung des Phenols.

Die Bestimmung des Phenols ist, wie W. F. Koppeschaar sehr richtig erwähnt, bisher durch Messung der bei Zusatz von Kalilauge sich absondernden Phenolflüssigkeit in einer durchaus ungenügenden Weise vorgenommen worden.

Die Auffindung einer genaueren Phenolbestimmung ist deshalb geradezu Bedürfniss, und die schönen Resultate, welche der Verfasser mit seiner einfachen Methode darin erzielt hat, dürften gewiss den Dank der Techniker, welche sich mit diesem Stoffe beschäftigen, verdienen.

Das in Rede stehende Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass Phenol durch einen Ueberschuss von freiem oder nascirendem Brom in unlösliches Tribromphenol verwandelt wird. Die Bromreaction ist so empfindlich auf Phenol, dass man noch in Lösungen, welche nur etwa 1/44000 Phenol enthalten, durch Bromzusatz eine schwache Trübung erhält.

Um seinem Verfahren eine leicht ausführbare maassanalytische Form zu geben, setzt der Verfasser eine bekannte Menge freien oder (durch Zersetzung mit Salzsäure aus bromsauren Natron und Bromnatrium) nascirenden Broms der zu untersuchenden phenolhaltigen Flüssigkeit zu. Nach eingetretener Bildung von Tribromphenol (was in 10—15 Minuten von Statten geht) wird alsdann der Bromüberschuss durch Zusatz von Jodkalium als äquivalentes freies Jod mit unterschwefligsaurer Natronprobelösung wie üblich ermittelt, und dadurch die an Phenol gebundene Brommenge respective daraus die Quantität des Phenols berechnet.

Die mitgetheilten Resultate des Verfassers ergeben eine Genauigkeitsgrenze von $1-2\,^0/_0$ des zu bestimmenden Phenols, so dass also dieses Verfahren technischen Ansprüchen weit

besser als das bisherige entspricht.

Der Verfasser giebt zwei Methoden an, wovon die eine (minder genaue) mit Bromwasser, die andere mit einer Mischung von 5 Na Br + Na Br O³, aus welcher alles Brom durch Salzsäure in medias res in Freiheit gesetzt wird, auszuführen ist.

Die letztere Methode giebt etwas genauere Resultate als die mit Bromwasser; da jedoch, wie der Verfasser meint nicht Jeder das Salzgemisch vorräthig haben dürfte, so läss sich bei einmaligen Bestimmungen auch recht gut das Bromwasser dazu anwenden.

Die Salzmischung eignet sich dagegen wegen ihrer minder lästigen Eigenschaften und der damit erzielten grösseren Genauigkeit ganz besonders für mehrere oder öftere Phenolbestimmungen.

Zur Phenolbestimmung mit Bromwasser bedarf man:

- 1) einer Lösung von unterschwefligs. Natron, entsprechend einer Jodlösung von 5 g. J per Liter,
 - 2) einer klaren Stärkelösung,
- 3) Bromwasser, wovon 50 C.C. nach Zusatz von Jodkalium Ueberschuss etwa 18—20 C.C. der sub 1 genannten unterschwefligs. Natronlösung (zur Bindung des freien Jods) erfordern. Das Bromwasser wird in Flaschen von mindestens 500—600 C.C. Inhalt, welche mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehen sind, aufbewahrt.

4) einer Jodkaliumlösung, die im Liter etwa 125 g. KJ enthält.

Für die Untersuchung werden 4 g. Phenol oder eventuell Kreosotöl in 1 Liter Wasser gelöst, und 25 C.C. dieser Lösung in einen 500 C.C.-Kolben (mit Glasstöpsel verschliessbar) pipettirt. Nachdem man alsdann den Tagestiter von 50 C.C. Bromwasser mit Jodkalium und unterschwefligs. Natron festgestellt hat, füllt man den halben Literkolben damit bis zur Marke, verstopft ihn und schüttelt einige Zeit. Nach einer Viertelstunde entleert man denselben in ein Becherglas, spült mit Wasser nach und fügt etwa 10 C.C. Jodkaliumlösung hinzu. Den Jodüberschuss titrirt man darauf mit unterschwefligsaurem Natron, wobei man (wie der Verfasser räth) erst gegen Ende der Operation Stärkelösung zufügt, und liest ab, sobald die Blaufärbung nach einigen Minuten nicht mehr wiederkehrt.

Hatte man in der angegebenen Weise (also mit 0,1 g. der Phenolprobe) gearbeitet, so berechnet sich deren Phenolgehalt nach der Formel: 0,61753 (9,5 a — b) worin a die verbrauchten Cubikcentimeter unterschwefligsauren Natrons, welche 50 C.C. Bromwasser entsprechen, und b den Brom-Ueberschuss der Probe in Cub.-Centimetern unterschwefligsauren Natrons ausgedrückt entsprechen.

Der Vorgang selbst entspricht der Gleichung: C⁶ H⁵ O H + 6 Br = C⁶ H² Br³. O H + 3 H Br.

Es verbraucht also jedes Aequivalent Phenol C⁶ H⁵ O H (oder nach alter Formel C¹² H⁶ O²) sechs Aequivalente Brom. Mithin ist 1 Aeq. Br oder 80 Gew.-Theile Brom, ⁹⁴/₆ oder 15,66 Gew.-Theilen Phenol entsprechend.

Zur Ausführung der andern Methode bedarf man statt des Bromwassers einer Lösung von 5 Na Br + Na Br O³ von solcher Stärke, dass 50 C.C. davon mit 10 C.C. obiger



Jodkaliumlösung und 5 C.C. concentrirter Salzsäure zersetzt, nach Verdünnung mit etwa 100 C.C. Wasser 86 = 95 C.C. der vorerwähnten Natron-Hyposulfitlösuug (zur Bindung des freien Jods) erfordern.

Das Salzgemisch von 5 Na Br + Na Br O³ bereitet Verfasser durch Zusatz eines Ueberschusses von Brom zu Aetznatronlauge und Abdampfen zur Trockne. Löst man von dem zerriebenen Rückstand dann 9 g. in 100 C.C. Wasser, so erhält man meist eine zu starke Lösung, welche man durch Verdünnung auf die nöthige Stärke bringen kann.

Nachdem der Titer der Salzgemischlösung genau festgestellt ist, bringt man 25 C.C. der zu untersuchenden Phenollösung (wovon 4 g. im Liter) in eine mit Glasstöpsel verschliessbare ½-Literflasche. Hierauf werden 100 C.C. der Salzmischung, dann 5 C.C. concentrirte Salzsäure zugesetzt und tüchtig geschüttelt. Nach 15 Minuten werden 10 C.C. Jodkaliumlösung zugefügt und abermals, nachdem die Flasche verschlossen, stark geschüttelt. Darauf wird in derselben Flasche der Jodüberschuss wie vorhin mit Natronhyposulfit austitrirt. Die Berechnung erfolgt, wenn man in dieser Weise gearbeitet hatte, nach der Formel: (2 a — b) 0,61753, worin a und b die vorige Bedeutung haben.

Die beiden Methoden eignen sich ganz besonders zur Untersuchung der wasserhaltigen, nicht krystallisirten Qualitäten des Phenols und des Kreosotöls. Bei letzterem muss die Probe in einem Literkolben mit warmem Wasser übergossen werden, um das Phenol leichter in Lösung zu bringen. Nach einigem Stehen und Abkühlen haften dann die braunen theerigen Substanzen fest an den Glaswänden, so dass man oft eine klare und farblose Phenollösung abpipettiren kann. Trübe bleibende Flüssigkeiten sind zu filtriren.

Das Kreosotöl enthält zuweilen auch die Homologen des Phenols namentlich etwas Kresol. Letzteres verhält sich zu Brom wie Phenol, wird also fälschlich als solches mitbestimmt. Da aber meist die Phenoluntersuchungen den Zweck haben, den Desinfectionswerth des Kreosotöls zu ermitteln und die Homologen des Phenols ebenfalls Desinficientien sind, so ist der bei ihrer Anwesenheit entstehende Fehler in diesem Sinne unerheblich.

Wir bemerken noch, dass die beschriebene Salzmischung wohl zweifelsohne direct aus den (leicht zu beziehenden) reinen Substanzen herzustellen sein dürfte. Der Verfasser hat ganz recht, wenn er die Anwendung des (auch zu vielen anderen analytischen Zwecken empfohlenen) Bromwassers seines belästigenden Geruches wegen anfechtet und statt dessen räth, das Brom in medias res zu entwickeln. Wir schlagen deshalb vor, auch in anderen Fällen, wo man sich des Broms in saurer Lösung (z. B. bei Auflösung von Metallen oder geschwefelten Erzen) bedienen will, dasselbe direct im status nascens einwirken zu lassen.

Als solche Bromquelle dürste sich, als am leichtesten und billigsten zu verschaffen, eine Mischung von 6 äq. K Br (oder etwa 720 Gew.-Theilen Bromkalium) und 1 äq. KClO³ (oder 122 Gew.-Theilen chlorsaurem Kali; allenfalls auch 1 Theil chlorsaures Kali auf 6 Theile Bromkalium) empfehlen. Uebergiesst man eine solche Mischung in dem die zu lösende Substanz enthaltenden Gefäss mit Salzsäure, so wird sogleich Brom in Freiheit gesetzt und mithin zur Wirkung gelangen. Je nach der Verdünnung der Salzsäure ist man dann im Stande eine stärkere oder schwächere Bromflüssigkeit auf die Substanz einwirken zu lassen, ohne in so hohem Grade als beim Manipuliren mit Bromwasser oder gar reiner Bromflüssigkeit belästigt zu werden. (Zeitschrift f. anal. Chemie. 15. Jahrgang. 3. Hft. S. 233.)

Bestimmung von Baumwolle und Schafwolle in Garnen.

Dieses sehr einfache und gewiss für die Technik schätzbare Verfahren von Dr. K. J. Bayer beruht darauf, dass schwach verdünnte englische Schwefelsäure auch bei längerer Digestion in der Kälte Schafwolle nicht angreift; vielmehr deren Gewicht dabei um etwa 2% vergrössert; Baumwolle dagegen wird vollständig dadurch aufgelöst und kann von der Schafwolle alsdann abfiltrirt werden.

Der Verfasser verfährt nun in folgender Weise: 0,5 bis 0,8 g. des fraglichen Garnes werden lufttrocken gewogen; dann bei 100° getrocknet und ihr Feuchtigkeitsgehalt bestimmt.

Hierauf übergiesst man die Probe mit 20 C.C. eines Gemenges von 4 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser, und lässt damit unter öfterem Umrühren 12 Stunden stehen. Nach dieser Zeit giebt man die Wolle nochmals in ein anderes Becherglas und digerirt sie 4 bis 5 Stunden mit derselben Menge Schwefelsäure. Man ist

dann sicher, alle Baumwolle gelöst zu haben. Es wird sodann die Flüssigkeit mit der dreifachen Menge Wasser und eben so viel Alkohol verdünnt und durch Papier filtrirt. In gleicher Weise wird der erste schwefelsaure Abguss behandelt. Man filtrirt ihn auch durch dasselbe Filter. Zur Entfernung der bei gefärbten Garnen auf dem Filter befindlichen Farbstoffe oder deren Zersetzungsproducte wäscht man hierauf den Rückstand auf dem Filter noch mit kochendem Wasser bis zum Aufhören der Säurereaction aus. So bleibt die Schafwolle nur leicht gefärbt zurück und giebt bei 100° getrocknet nach Abzug von 2 % den wahren Gehalt an.

Die Versuche, welche Verfasser mittheilt, zeigen deutlich, dass sein Verfahren als ein ganz entschieden brauchbares und für die Technik sehr beachtenswerthes zu bezeichnen ist. (Zeitschrift f. anal. Chemie. 15. Jahrgang. 3. Heft. S. 295.)

Dr. E. F.

Eine neue Probe auf Alkohol.

Eine Lösung von 1 Thl. Molybdänsäure in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure wird nach E. Davy durch Alkohol blau gefärbt. Man macht die Probe so, dass man 5 Tropfen jener Lösung in einem Porzellanschälchen gelinde erwärmt und dann einige Tropfen der alkoholhaltigen Flüssigkeit zutröpfelt oder zufliessen lässt. Die auf Reduction der Molybdänsäure beruhende Reaction ist so empfindlich, dass sie sich noch bei einer Verdünnung des Alkohols mit 1006 Thln. Wasser zeigt. Nach einiger Zeit verschwindet die blaue Farbe wieder, aber nicht etwa durch Oxydation der reducirten Säure, sondern durch Wasseranziehung, denn durch Erhitzen oder im Exsiccator über Schwefelsäure kommt sie wieder zum Vorschein. Zwar ist die Reaction dem Aethylalkohol nicht eigenthümlich, denn sie zeigt sich auch, wenn schon mit geringerer Empfindlichkeit, mit Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyl-Alkohol, aber doch hat sie insofern Werth, dass man durch dieselbe gewisse Körper auf einen Gehalt an Alkohol prüfen kann, z. B. Chloroform und Chloralhydrat welches letztere öfters ganz und gar Alkoholat ist oder doch zum Theil mit demselben gemischt vorkommt. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 336. Decbr. 1876. p. 463.) Wp.

Volumetrische Bestimmung der Ameisensäure.

Portes und Ruyssen bestimmen die Ameisensäure neben der Essigsäure dadurch, dass sie den Gehalt einer Quecksilberchloridlösung vor und nach der Behandlung mit der ameisensäurehaltigen Flüssigkeit durch Titriren mit einer Jodkaliumlösung ermitteln. Die Abnahme wird der Menge des zu Chlorür reducirten Sublimats, diese aber wieder der Menge vorhandener Ameisensäure entsprechen. Dabei gebrauchen die Genannten die Vorsicht, stets etwas essigsaures Natron zuzusetzen, damit nicht durch die bei der Reduction des Sublimats freiwerdende Chlorwasserstoffsäure die Reaction aufgehalten werde. (Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. pag. 129.) Dr. G. V.

Titriren des Gerbstoffs.

F. Jean empfiehlt zur maassanalytischen Bestimmung des Tannins eine Lösung von 4 g. Jod in einem Liter Wasser, welchem die nöthige Menge Jodkalium zugesetzt worden ist. Von dieser Lösung wird solange zu der mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachten tanninhaltigen Flüssigkeit gebracht, bis ein herausgenommener Tropfen der letzteren auf Amylumpapier einen violetten Fleck hervorruft, bis also überschüssig zugefügtes Jod vorhanden ist. Von obiger Flüssigkeit entsprechen je 10,5 C.C. 0,01 Tannin, mag dieses nun als reine Substanz in Wasser gelöst oder direct aus einem adstringirenden Rohstoff ausgezogen worden sein. Es würde sich somit diese Methode zur Werthbestimmung der Gerbmaterialien ganz wohl eignen. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIV. p. 127.) Dr. G. .V

Rasche Trinkwasserprüfung.

Davon ausgehend, dass gutes Trinkwasser mindestens 8 bis 10 Cubikcentimeter gasförmigen Sauerstoffs gelöst enthalten soll, benutzt Abonnel eine schnell und leicht auszuführende Bestimmung dieses Sauerstoffs zur Beurtheilung der Güte des Wassers. Diese Bestimmungsmethode selbst gründet sich auf die Eigenschaft einer ammoniakalischen Kupferlösung, durch Natriumhydrosulfit, nicht aber durch Natriumbisulfit entfärbt zu werden. Die Natriumhydrosulfit

enthaltende Flüssigkeit verschafft man sich durch Einwirkung von Zinkspähnen auf eine Lösung von Natriumbisulfit. Der Gehalt der Flüssigkeit an Hydrosulfit wird durch Titriren mit der Kupferlösung ermittelt und dann zugesehen, wie viel des Hydrosulfits bei Zusatz einer gemessenen Wassermenge verschwindet, d. h. durch den freien Sauerstoff wieder in Bisulfit übergeführt wurde. (Journal de Pharm. d'Anvers. Avril et Mai 1876. pag. 215.) Dr. G. V.

Anwendung des Tannins in der Wasseranalyse.

Durch Lefort wurde in neuerer Zeit die Aufmerksamkeit auf das wahrscheinliche Vorkommen von Leim im Grundwasser der Kirchhöfe gelenkt; derselbe erhielt einen Abdampfrückstand, dessen Eigenschaften, besonders der beim Verkohlen auftretende Geruch, nach ihm nur von Leim herrühren konnte. Gelegentlich der Untersuchung dreier Brunnenwässer von einem Kirchhofe beobachtete Hermann Kämmerer ein ähnliches Verhalten der Abdampfrückstände und prüfte darauf hin die Wässer direct mit Tannin. Zu je 300 C.C. des betreffenden Wassers setzte er 3 C.C. einer kalt gesättigten Tanninlösung und liess in den luftdicht verschlossenen Gefässen stehen. Nach mehr oder minder kurzer Zeit bildeten sich in den Gefässen dicke, kleisterartige Niederschläge, die beim Verkohlen den Geruch verkohlenden Hornes in sehr intensivem Grade verbreiteten. Vergleichende Versuche mit durch Schwefelsäure gefälltem Tannin und durch Tannin gefälltem Leim, sowie ferner das verschiedene Verhalten von Eiweiss und Leim zu alkalischer Bleilösung überzeugten Verfasser, dass die Tanninfällungen wirklich Leim enthielten, aber frei von Eiweiss waren. Nach den bis jetzt angestellten Untersuchungen hält sich Kämmerer vorläufig zu folgenden Schlüssen berechtigt:

 Das Vorkommen des Leimes im Grundwasser kann nicht mehr bezweifelt werden. In einzelnen Fällen findet sich derselbe sogar in verhältnissmässig sehr grosser Menge

darin.

2) Als ein geeignetes Reagens zur Auffindung desselben und ähnlicher Stoffe erweist sich das Tannin, und sollte bei zu hygienischen Zwecken ausgeführten Wasseranalysen die Prüfung damit niemals unterbleiben.

 Die Gegenwart von Salzen und anderen im H²O vorkommenden Verbindungen kann die Fällungen durch Tannin verzögern. Die Beurtheilung der Reinheit eines H²O auf Grund der Tanninreaction darf deshalb erst nach 24-stündiger Einwirkung des Tannins geschehen.

4) Jedes Wasser, welches durch Tannin in erheblichem Grade Trübung erleidet, muss zum Gebrauche als Trinkwasser für gefährlich gelten. Für die Beurtheilung erscheint es gleichgültig, ob ein Niederschlag sofort oder erst nach längerer Zeit entsteht, weil die Zeitdauer bis zum Eintritte oder zur Vollendung der Fällung weniger von der Natur des durch Tannin fällbaren Körpers, als von anderen im Wasser gelösten, die Fällung hemmenden Stoffen abhängt. (Journal f. pract. Chemie. 14, 322.)

Quantitative Bestimmung des Chinins in Lösungen.

Die Methode der Bestimmung, welche A. N. Palmer befolgt hat, ist die bekannte, wonach das Alkaloïd durch ein Alkali ausgefällt, durch Schütteln der Flüssigkeit mit Aether oder Chloroform aufgenommen und durch Verdunsten dieser Solventien wieder gewonnen und gewogen wird. Palmer's Resultate fassen sich in folgende Sätze zusammen:

- 1) Es ist gleich, welches Alkali, ob Ammoniak, kohlensaures Kali oder Natron und ob dasselbe in schwächerem oder stärkerem Ueberschuss zur Fällung angewendet wird. Man erhält sowohl mit Aether wie mit Chloroform die richtige Menge des Alkaloïds.
- 2) Bei Gegenwart von Glycerin oder Zucker in der Chininlösung erhält man mit Chloroform richtige Resultate, mit Aether nur bei Gegenwart von Zucker.
- 3) Citronsaures Ammoniak beeinträchtigt das Verfahren nicht bei Anwendung von Chloroform, dagegen ist Aether nicht zweckmässig, weil die ätherische Lösung des Chinins sich nicht vollständig absondert. Eben so eignet sich Aether auch nicht, um den Gehalt an Chinin in dem Doppelsalze von citronsaurem Eisen und Chinin zu bestimmen, wenn es durch Ammoniak zersetzt worden, man muss sich an Chloroform halten. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 318. July 1876. pag. 89.)

 Wp.

Vergleichung der morphiometrischen Methoden.

Vier aus gut renommirten Firmen stammende Opiumproben untersuchte James Lynn nach vier Methoden. Das Opium wurde bei 100° C. getrocknet, bis keine Gewichtsveränderung mehr statt fand, und ergab den Procentgehalt an Morphium:

| 1. | 2. | 3. | 4. |
|-------|-------------------------|---|--|
| | | | |
| 11,22 | 13,62 | 9,14 | 12,69 |
| 11,40 | 13,48 | 9,30 | 12,77 |
| | | | 14. The |
| 11,68 | 13,86 | 9,46 | 12,98 |
| | | | |
| 12,33 | 14,00 | 10,40 | 13,06 |
| | 11,22 11,40 11,68 | 11,22 13,62 11,40 13,48 11,68 13,86 | 11,22 13,62 9,14 11,40 13,48 9,30 11,68 13,86 9,46 |

Von den drei gravimetrischen Methoden giebt die von Staples das reinste und am besten krystallisirte Morphium, das fast farblos ist und sich leicht sammeln lässt. Die Methode erfordert jedoch mehr Zeit als die von Mohr und Hager. Hager's Methode ist schnell und einfach, ist in vier bis sechs Stunden beendet, ihr Product ist fast ebensorein als Mohr's; die Krystalle beider Methoden sind unvollkommen und gefärbt. Die Ausbeute ist bei Hager grösser als bei Staples, aber die Menge des wirklichen Morphiums ist nicht bedeutender.

Bei den gravimetrischen Methoden krystallisirt das Morphium langsam und nicht in seiner ganzen Menge, und die volumetrische Methode beweist, dass wägbare Mengen Morphium in den Mutterlaugen der gravimetrischen Processe zurückbleiben, so dass die volumetrische Methode den Vorzug verdient. (American Journal of Pharmacy. Vol. XL VIII. 4. Ser. Vol. VI. 1876. pag. 358.)

Ueber eine neue Anilinreaction.

Jacquemin berichtet, dass eine zunächst mit unterchlorigsaurem Natron versetzte Lösung von 1 Theil Anilin in 250,000 Theilen Wasser durch Hinzubringen einiger Tropfen sehr verdünnten Schwefelammoniums eine prächtige Rosenfarbe annimmt. Den noch nicht isolirten Körper, welcher diese Rothfärbung verursacht, nennt er Rhodein und erklärt diese Reaction auf Anilin für 25 mal empfindlicher, als diejenige des erythrophenylsauren Natrons. (Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Sér. Tom. XXIV. p. 284.) Dr G. V.

Reaction der Salpetersäure auf Gallenfarbstoffe.

Um Irrthümer zu vermeiden, macht Cazeneuve aufmerksam, dass Gallenfarbstoffe nur in alkoholfreien Flüssigkeiten durch N²O⁵ nach Gmelin nachzuweisen sind.

N²O⁵ wird durch Alkohol, selbst in sehr verdünnten Lösungen zu N²O³ reducirt, wodurch Färbungen eintreten, welche zu falschen Schlüssen führen können. Ist demnach die auf Gallenfarbstoffe zu prüfende Flüssigkeit alkoholhaltig, so ist dieser zuvor zu entfernen, ehe der Versuch mit N²O⁵ gemacht wird. (Répertoire de Pharmacie. No 14. Juillet 1876. p. 425.)

Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak als Reagens für Traubenzucker.

Diese Reaction beobachtete Power und theilt darüber mit: Wenn ein Tropfen Normallösung von Kupfervitriol (1 Th. Vitriol zu 14 Th. Wasser) in ein Reagensglas gebracht und etwas mehr Ammoniak zugesetzt wird, als erforderlich ist, den Niederschlag zu lösen, ferner mit wenig Wasser verdünnt wird, so wird die Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen Traubenzuckerlösung beim Erhitzen zum Sieden in wenigen Secunden farblos. Es genügten bei einem Tropfen der obigen Lösung vier Tropfen einer Lösung von einem Gramm Traubenzucker in 100 C.C. Wasser; es konnten also 0,005 g. Traubenzucker entdeckt werden.

Nach einigen Stunden wird die farblose Flüssigkeit beim Stehen an der Luft wieder blau wie vorher.

Milchzucker und Dextrin geben dieselbe Reaction wie Traubenzucker, doch ist von Dextrin eine concentrirtere Lösung erforderlich. Reiner Mannit giebt hier ebenso wenig eine Reaction wie mit den Reagentien von Trommer und Fehling.

Mit Rohrzucker tritt die Reaction nicht ein, doch genügt ein ganz geringer Zusatz von Traubenzucker, um die Entfärbung zu bewirken.

Nebenbei sei noch bemerkt, dass die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak die Fähigkeit hat, Morphin im Oxy-Morphin zu verwandeln, das nach Hesse mit Pseudo-Morphin identisch ist. (American Journal of Pharm. Vol. XLIX. 4. Ser. Vol. VII. 1877. pag. 13.)

R.

. .

Eine Notiz über Euryangium Sumbul.

Nach Karl Wittmann findet sich die Pflanze in grosser Menge in der Gegend von Chabarowku am Amur. hört zu den perennirenden Umbelliseren und erreicht die Höhe von 11/2 Meter. Die Wurzel ist ästig, fleischig, an der Basis 28 Cm. im Umfange, gegen 9 Cm. im Durchmesser, in viele Wurzelfasern auslaufend, mit einer braunen Rinde bedeckt. Der ebenfalls fleischige Stengel ist an der Basis vom gleichen Umfange der Wurzel und wird nach der Spitze allmählig Die Blätter sind doppelt und mehrfach gefiedert, die Theilblättchen lanzettförmig, scharf gesägt; die Dolden 30 - bis 50 - strahlig; die Blüthen weiss und klein. Die dort lebenden Chinesen nennen die Wurzel "Zsouma-tschen-tuk," dte Eingeborenen sagen "Ofuokgi" oder "Ouchi." Zeitschrift f. Russland. Jahrg. XV. pag. 545.) C. Sch.

Das Oel von Fol. Cinnamomi

hat nach Kuhn einen scharfen, beissenden Geschmack, riecht anfangs schwach nach Muskatnuss, dann stark nach Gewürznelken, aber beim Erhitzen mit Aetzkali ist der Geruch nach Zimmt vorherrschend. Die Farbe ist fast die des echten Zimmtöls, das specifische Gewicht ist dasselbe, indem das Oel in Wasser untersinkt.

Mit Jod verpufft das Oel von Fol. Cinnam. nicht, giebt mit Kupfernitroprussid, auch mit Salzsäure keine Färbung, mit Salpetersäure eine braune Färbung wie ein Jodflecken, mit Schwefelsäure wird es purpurviolett, durch Salpetersäure wird dieses Violett zu Braun.

Eine Quantität Oel wurde im Reagensglas mit einer kleinen Menge Schwefelsäure mit doppeltchromsaurem Kali behandelt. In dem aufsteigenden Dampfe wurde ein mit Guajactinctur befeuchtetes, dann in schwache Lösung von Kupfervitriol getauchtes Stück Fliesspapier blau, es war also Blausäure vorhanden. Zu beachten ist bei dieser Reaction, dass die oxydirenden Stoffe nicht im Ueberschuss vorhanden sein dürfen, weil sonst das aus der Zimmtsäure entstehende Benzoë-Aldehyd zu Benzoësäure wird, welche im Dampfe die Reaction nicht giebt. Das Oel enthält demnach Zimmtsäure.

Eine mit Kali versetzte Quantität Oel wurde erhitzt, und der Dampf condensirt, mit verdünnter Salzsäure behandelt und filtrirt. Das Filtrat gab mit Salpetersäure beim Concentriren ein braunrothes Harz und sternförmige Krystalle, dem oxalsauren Ammoniak ähnlich. Die Lösung dieser Krystalle gab mit Chlorcalcium einen in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag, also ein Oxalat beweisend. Dies zusammen mit dem braunen Harz zeigt die Gegenwart von Eugensäure an. Beim Zusatz der Salpetersäure entwickelte sich der Geruch nach aromatischem Essig, unter den Zersetzungsproducten war demnach auch Essigsäure. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLIX. 4. Ser. Vol. VII. 1877. pag. 12.)

Zusammensetzung von Xanthium spinosum.

Nach Yvon besteht dieses neue Mittel, welches gegen die Wasserscheu empfohlen wird, aus:

| Wasser | 11,828 | | 11,828 |
|-------------------|------------|-------------------------------|-----------------|
| | | (Stärke | 10,632 |
| | | Glucose | 0,808 |
| | | In Aether lösliches Harz | |
| organische Stoffe | 76,518 | und Chlorophyll | 2,040 |
| | · | Alkaloïd? | · |
| | | Organische Säuren . | 63,038 |
| | | (Holzstoff, Cellulose etc.) | • |
| | | ¡Eisen | 0,146 |
| | | Thonerde | 0,422 |
| | | Kalk | 2,454 |
| | | Magnesia | 2,436 |
| | | Kali | 0,147 |
| Mineralstoffe | 11,654 | Schwefelsäure | 0,501 |
| BIIIIOI GIIIIO | , | Salzsäure | 0,526 |
| | | Phosphorsäure | 0,887 |
| | | Kieselsäure | 1,016 |
| | | Säuren und nicht bestimmte | , |
| | | Basen, Verlust | 3,119 |
| | | • | 100,000 |
| (Répertoire de I | Pharmacie. | . No. 18. Septbre. 1876. | p. 547.) Bl. |

C. Bücherschau.

Die Grundlagen der modernen Chemie, von Albrecht Rau; Braunschweig bei Friedr. Vieweg u. Sohn.

Verfasser giebt in den 7 Abschnitten des Werkchens eine "Historischphilosophische Analyse" der verschiedenen chemischen Theorien bis auf unsere Zeit. Hippokrates war ihm zufolge der erste, welchen die Frage nach der Ursache der chemischen Vereinigung der Körper beschäftigte, und welcher den Satz aufstellte: Gleiches vereinige sich nur mit gleichem. Erst Boerhave im 17. Jahrhundert verliess diese Ansicht und legte den Grund zu derjenigen Auffassung, welche wir heute mit dem Worte Verwandtschaft verbinden. Die eingehendste Behandlung lässt A. Rau, wie billig, der Dalton'schen Atomtheorie und der elektrochemischen Theorie von Berzelius angedeihen. Diese Theorien genügten der Aufgabe naturwissenschaftlicher Forschung, und es sei nothwendig, dass eine auf dem Boden der Thatsachen geschaffene und als wissenschaftlich anerkannte Theorie nicht mit jeder neuen Erfahrung, wenn sich letztere auch nicht sofort auf jene zurückführen lasse, aufgegeben werde.

Im sechsten Abschnitt wendet sich der Verfasser nach einer Vergleichung der Davy'schen, Liebig'schen und modernen Wasserstoffsäurentheorie gegen die moderne Nomenclatur.

Im letzten Abschnitt werden Dumas' Typenlehre nnd Substitutionstheorie besprochen und ausgeführt, dass sich durch dieselben die Substitutionserscheinungen nicht erklären lassen.

Jedem, der sich mit den leitenden Ideen der beiden Richtungen in der Chemie, den Versuchen ihrer Begründung uud beziehungsweise Widerlegung bekannt machen möchte, darf das kurze, übersichtliche Werk Rau's aufs beste empfohlen werden.

Geseke d. 20. Oct. 1877.

Dr. Jehn.

Lübecks Trinkwasser, chemische Untersuchung sämmtlicher öffentlichen Grundbrunnen, einiger Privatbrunnen und des Kunstleitungswassers der Stadt Lübeck, nebst vergleichender Uebersicht der wichtigsten Bestandtheile von Fluss-, Grund- und Leitungswasser verschiedener Städte. Von Th. Schorer. Lübeck. Rudolf Seelig. 1877.

Eine sehr verdienstvolle Arbeit und Zusammenstellung, die allen denjenigen, welche sich mit Wasseranalysen beschäftigen, nur dringend empfohlen werden kann, nicht nur zur Lectüre, sondern auch als ein Beispiel, das Nacheiferung verdient, denn nur durch die Kenntniss der Zusammensetzung einer grossen Zahl von Wässern aus den verschiedensten Gegenden dürfen wir hoffen, dem Ziele, genaue Präcisirung der Anforderungen, welche an ein gutes Trinkwasser zu stellen sind, näher zu kommen.

Das Werk serfällt im Wesentlichen in 3 Theile, die Einleitung, vom Verfasser ausgeführte Untersuchungen und vergleichende Uebersichten über die Zusammensetzung von Grundwässern verschiedener Städte, sowie von Heilquellen etc.

In der Einleitung giebt der Verfasser auch für Lübeck anzunehmende höchste Grenzzahlen, die für einzelne Bestandtheile etwas höher sind als die allgemein gebräuchlichen Grenzzahlen. Er rechtfertigt diese Abweichungen auch und es ist hiergegen Nichts zu sagen, unmöglich kann man an alle Wässer in Bezug auf procentische Zusammensetzung ganz gleiche Anforderungen stellen; es ist Prof. Reichardt's grosses Verdienst, zuerst Grenzzahlen für die verschiedenen Formationen aufgestellt zu haben; ein dem Granit entspringendes Wasser wird verworfen werden müssen, wenn es 4—5 Theile Schwefelsäure und 10—12 Theile Kalk enthält, während ein dem Gyps und Muschelkalk entstammendes Wasser bei dieser Zusammensetzung ganz rein ist.

Ganz entschieden aber ist dem Ausspruche des Verfassers entgegen zu treten, dass, wenn in einem Wasser nur wenig organische Stoffe, wenig Chloride und gar kein Ammoniak und salpetrige Säure enthalten sind, man also Grund hat anzunehmen, dass die stickstoffhaltigen Körper sämmtlich oxydirt sind, dieses Wasser auch bei hohem Salpetersäuregehalt unschädlich sei. Ein Wasser, welches nur halbwegs bedeutende Mengen Salpetersäure enthält, ist fremden Zuflüssen ausgesetzt, diese Zuflüsse können bald stärker, bald schwächer werden, das Wasser wird also von schwankender Zusammensetzung sein, es wird gegen einen Hauptartikel des Wiener Gutachtens, "der chemische Bestand solle nur inner-halb enger Grenzen schwanken," verstossen. Die von dem Verfasser angestellten Berechnungen, wie starke Dosen salpetersaurer Salze man ohne Beschwerden vertragen kann, und welche Mengen von denselben man durchschnittlich im Wasser zu sich nimmt, sind solange ohne allen Werth, als wir nicht ganz bestimmt wissen, welche Bestandtheile im Wasser die eigentlich schädlichen sind; da dies leider nicht der Fall ist, so müssen alle Wässer, welche ungehörige Beimischungen haben, verworfen werden. Eine gleiche Berechnung, wie die erwähnte, liesse sich dann leicht z.B. für die Chloride, welche wir in den Speisen in grosser Menge zu uns nehmen, aufstellen. Zu bedauern ist noch, dass die sehr beschtenswerthe Methode von Fleck, Bestimmung der organischen Substanz durch Silber in alkalischer Lösung, nicht wenigstens zu einigen vergleichenden Bestimmungen benutzt worden ist.

In allem Uebrigen sei auf das interessante Werkehen selbst verwiesen.

Dresden, Septbr. 1877.

Dr. E. Geissler.

Taxe für den pharmaceutischen Handverkauf. Ausgearbeitet von Otto Sautermeister in Rottweil; 2. Auflage, Speichingen, Druck u. Verlag von Franz Werner.

Die in zweiter völlig umgearbeiteter Auflage vorliegende Taxe ist sehr sorgfältig zusammengestellt und wird in Süddeutschland, für das sie zunächst bestimmt ist, viele Freunde finden. Ihr Inhalt ist so reichhaltig, dass kaum ein gangbarer Handverkaufsartikel vermisst werden wird, auch sind in der Vorrede die Principien, nach denen die Preise berechnet wurden, besprochen, so dass es nicht schwer hält, etwaige Ergänzungen selbst zu bewerkstelligen.

Die für zurückgebrachte leere Mineralwasserkrüge oder - Flaschen ausgeworfenen Preise erscheinen ziemlich hoch, während die für neue Gefässe (Gläser, Töpfe, Schachteln etc.) sehr niedrig gegriffen sind.

Papier und Ausstattung der Taxe sind sehr gute, das Format ist handlich und Druckfehler finden sich gar nicht. Einen Wunsch auszusprechen möchte ich mir aber bei dieser Gelegenheit nicht versagen: man wolle sich doch nicht allzusehr bemühen, in einer Handverkaufstate gangbare allgemein verständliche Benennungen zu latinisiren resp. in Küchenlatein zu übertragen, so z. B. Potio citrata refrigerans für Limonade.

Dresden.

G. Hofmann.

G. A. Pritzel. — Thesaurus literaturae botanicae omnium gentium inde a rerum botanicarum initiis ad nostra usque tempora, quindecim millia opera recensens. — Editio nova reformata. — Fasc. V. VI. VII., Plag. 41—72 contin. — Lipsiae: F. A. Brockhaus, 1877. — 4°. — 266 Seiten. —

Auf die hohe Bedeutung dieses Repertoriums der botanischen Literatur aller Völker ist bereits in einem früheren Jahrgang dieser Zeitschrift (Archiv d. Pharm., März 1872) hingewiesen worden. Jetzt, nachdem die neue Auflage glücklich vollendet ist, nehmen wir auf's Neue Veranlassung, das Werk allen Freunden der Botanik angelegentlich zu empfehlen. Leider ist es dem Verfasser des Thesaurus nicht vergönnt worden, seine Riesenarbeit in neuem Gewande vollendet vor sich zu sehen; mit der Sichtung des Materials für die 2. Hälfte der neuen Bearbeitung beschäftigt, wurde er von schwerer Krankheit getroffen, der er am 16. Juni 1874 sen in Berlin, dessen Meisterschaft sich schon als Mitarbeiter an der 1. Auflage glänzend bewährt hat.

Geisa, Anfang November 1877.

A. Geheeb.

10, 273.

10, 273.

10, 273.

11, 562.

Tollens

11, 266.

11, 477.

11, 173.

10, 549.

10, 550

11, 177.

11, 39.

10, 184.

11, 464.

Schmidt

von Sulfu-

Behrend

Balland

Register

über die Bände 10 und 11 der dritten Reihe des Archivs der Pharmacie.

Jahrgang 1877.

(Die erste Zahl zeigt den Band, die zweite die Seite an.)

I. Sachregister.

Acetonitril, Wirkung von Chlor darauf; v. G. Backunts 11, 174. von W. Kirchmann 10, 43. von W. Kirchmann Adstringirende Substanzen, Alkohol, Aethyl-, Nachweis neben Bestimmung von Jean 11, 186. Methyl-; von Riche u. Bardy Aepfelsäure, Iso-; v. M. Schmöger 10, 860. aus Feigen; von Aether, Essig-, Zersetzung durch Wärme; von A. Oppenheim u. Begleiter des Aethyl-; von J. H. Precht 10, 358. Pierre - Schwefelsäure -, Darstellung; von Prüfung auf denselb.; von E. M. Mazurowska 10, 363. Davy Aethernitrile; von H. Backunts Versuch zur Nachweisung in Bier u. R. Otto 11, 174. und Wein; von B. Wirkung von Aethylnatrium, Brom; von M. Barth 11, 170. volumetrische Bestimmung; von Aldehyd, Oxydation dess.; von Monnel Berthelot 10, 362. Alkohole, Wirkung - Verbrennungswärme; von Berrylchlorid; von P. 10, 357. thelot Wirkung der Wärme darauf; v. Alkoholometer, Correction; von Berthelot 10, 357. Salleron Algenkohle, Darstellung u. Ver-Alkoholometrie, Richtigkeit; v. werthung; v. E. Moride 10, 251. Maumené Alizarin aus Anthracensulfosäure; Allantoïn, Synthese; von Grivon Auerbach 11, 171. maux - isomere Säure; von E. Schunk Allylsenföl; von E. u. H. Römer 10, 82. Alkalien und Säuren, neues Far-Aloin, Vorkommen; von Mitchell benreagenz; v. Trébault 10, 65. Alkaloïde, ähnlicher Körper in Leichentheilen; von L. Lieber - Amalgamirung v. Eisen u. s. w.; von Cassamajor 10, 75. mann 37Arch. d. Pharm. XI. Bds. 6. Heft.

| 514 Daumes | |
|--|---|
| Ameisensäure, Bestimmung ders.; Avon Portes und Ruyssen | 1 |
| Ameisensaures Kali, Verhalten | 4 |
| gegen Luft; von Naudin und De | A |
| Ameisenspiritus, bleihaltiger; | A |
| You A. Gonoco 10, 41. | • |
| Ammoniak, Absorption durch Gyps; von E. H. Jenkins | _ |
| 10, 254. | |
| - giftige Wirkung dess.; von Th. | |
| Husemann 10, 214. | |
| - oxalsaur., Zersetzung; von G. | |
| Fleury 11, 95. — salpetrigs., Darstellung; v. Ber- thelot 11, 402. | A |
| - schwefelsaures, verschiedene Salze; | A |
| von Schweitzer 11, 456. — und Galbanum, Unterschei- | |
| dung 11, 355. | |
| | A |
| von E. Holdermann 11, 44. | |
| - Verhalten in Regenwasser; von | Á |
| Schlösing 11, 270. — Verschwinden in Regenwasser; v. | |
| Houzeau 11, 343. | A |
| Amyrin, Darstellung und Verhal- | A |
| ten: von E. Buri 11, 370. | |
| Anilin, neue Reaction darauf; von Jacquemin 11, 566. | A |
| | A |
| A. M. Graham 11, 94. | |
| Antimonchlorid, fünffach., Wir- | A |
| kung auf organische Substanzen; von S. Sössner 10, 78. | |
| von S. Sössner 10, 78. Antiseptische Mittel; v. Bid- | |
| | E |
| Apomorphin, Reactionen 10, 73. | - |
| | - |
| stellung; von Berthelot, Cou- | 1 |
| Aräometer, Bemerkungen; von | • |
| | I |
| - Erwiderung von B. Hirsch 11, 16. | |
| | 1 |
| | ĺ |
| | 1 |
| - Normal-; von C. Schneider | 1 |
| 10, 38. | 1 |
| | |

räometer und specif. Gewichtswaagen; von G. Westphal 10, 332. rebipin, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 412. romatische Reihe, die; von E. Reichardt 10, 1. rsen, Aufnahme dess. im Körper; von Scolosuboff 11, 404. - Bestimmung dess.; von Gau-11, 471. - Schwefelverbindungen; von L. F. Nilson 11, 467. - Titrirung; von Champion und Pellet 11, 380. rsenik, neue Entwickelung des Wasserstoffgases dazu; v. Davy 10, 74. rsenverbindungen, aromatische; v. A. Michaelis 11, 169. - mit Schwefel; von F. L. Nil-10, 460. Asparagin in den Mandeln; von Portes 11, 177. tome, Gewicht ders.; von J. Annaheim 11, 70. Atomistische Theorie, Urtheil; von Berthelot 10, 161. tropingehalt des Belladonnaextractes; von J. Weber 10, 91. Aurin und Corallin, von C. Erhart 11, 491. Ava oder Kava-Kava; von F. Th. Jordan 11, 275. Azulin; von C. Erhart 11, 508.

В.

Bacterien, Auftreten; v. Schnetz-10, 278. - Einfluss bei Fäulniss; von Meu -10, 279. Baldriansäure, Reinigung; von Lescoeur 11, 173. Balsame, Gummi und Harze, Untersuchungen; von E. Hirschsohn 10, 481. 11, 54. 152. Bandwurmmittel, neues; von 11, 271. Heckel Barometer, Pflanzen als solches 11, 77. Baryum, Darstellung; von S. Kerne 10, 258. Baumwolle und Wolle, Bestim-Blutgerinnung, Einfluss der Kohmung in Garnen; von J. Bayer Belladonnaextract, Atropingehalt; von.J. Weber 10, 91. Benzin, Petroleum-, Verwendung in der Pharmacie; von L. Wolff 11, 277. Verhalten; von E. Benzoëharz, Hirschsohn 11, 317. Benzoësäure, Einwirkung von Aethylnitrat; von F. Fittica 10, ·86. Benzol, Wirkung von Zinnchlorid darauf; **von** В. Aronheim 11, 182. Wirkung Benzylchlorid, auf Cyanamid und Natriumcyamid; v. G. Gerlich 10, 84. Bernstein, Eigenschaften dess.; v. O. Helm 11, 229. Bernsteinsäure, Vorkommen in den Trauben; von R. Branden-10, 361. Bernsteinsäurereihe, neue Säuren; von Bourgoin 11, 174. Bicarbonate, Zersetzung; von Gautier und Urbain 11, 270. Bier, Nachweis von Colchicin darin; von Dannenberg 10, 238. - Prüfung auf Stärkezucker; von 10, 246. E. Dieterich Biere, Prüfung ders.; von E. Reichardt 11, 523. Birresborn, Analyse der Quelle; von H. Vohl 10, 468. - Mineralwasser das.; von R. Fresenius 10, 560. Bischofit, neues Mineral in Stass-11, 296. furt; von E. Pfeifer Blausäure, Einwirkung auf Calomel; von Pawell und Payne 10, 71. - Zersetzung der wasserfreien; von De Girard 11, 94. Bleihaltiger Ameisenspiritus; von A. Geheeb 10, 41. Blut, lösliches getrocknetes; von G. le Bon 11, 91. Oxydation von Stoffen darin; von 11, 88. E. Drechsel Blutegel, Bezug nach Amerika Camphen, Ueberführung in Cam-11, 271.

lensäure; von Glénard 11, 561. Blutlinien, neuer Körper damit; von H. Struve 10, 569. Bor, Reinheit; von W. Hampe 11, 346. Borax, neues Vorkommen 11, 345. Borsäure, Nachweisung; von W. Iles 11, 468. Borsäureallyläther; von C. 10, 359. Councler Braunstein, Analyse; von Phipson 11, 550. Brechmittel, neues; v. Blache 10, 377. Brom, Wirkung auf Natriumäthylat; von M. Barth 11, 170. Bromirung aromatischer Körper; von E. Gessner 11, 165. Brom und Jodammonium, Löslichkeit in Aether; von Wells 11, 454. Bromoform; von E. Schmidt 11, 41. Bromsilber, Lichtempfindlichkeit; von H. W. Vogel 10, 265. Bucco, Bestandtheile; von Wayne 10, 370. Butter, Kunst-, Bereitung; von R. Godeffroy 10, 146. - verfälschte; von E. Reichardt 10, 339. Butterverfälschung, Erkennung; von Bell 10, 274.

C.

Cacao, Abhandlung über dens.; v. P. Trojanowsky 10, 30. - und Chocolade, Untersuchungen; von E. Heintz 10, 506. Cadmium, Kupfer und Wismuth, Trennung; von W. Iles 11, 475. Caesium und Rubidium, Atom-R. gewicht; von Godeffrov 10, 257. Calcar. phosphoric., Darstellung; von W. Stöder 11, 416. Calomel und Blausäure, Einwirkung; von Pawell und Payne 10, 71. phor; von Riban 10, 368.



von C. Saunders 11, 175. Canadabalsam, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 158, Canthariden, Ersatz; von Pre-10, 378. stat Cantharidin, Zersetzbarkeit dess. in den Canthariden; v. R. Wolff 10, 22 Carannaharz, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 248. Carbolsäure, Maassanalytische Bestimmung; von W. F. Koppe-11, 558. - und Kreosot; von A. Grätzel 10, 130. und Salicylsäure, Empfindlichkeit der Reactionen; von A. 10, 44. Almén Carbonyle 10, 367. Carminsäure u. Hämatin, Wirkung v. Jod; v. R. Maly 10, 568. Carvol, Verhalten; von F. A. 10, 369. Flückiger Cassia occidentalis als Kaffee 10, 284. Cellulos egährung; von E. Du-11, 185. Cellulose, Hydro-; von Girard 11, 185. Cer, Darstellung von didymfreien; von H. Bührig 10, 261, Ceradiaharz, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 314. Ceresin und Ozokerit, Vorkommen in Galizien; von J. Grabowsky 11, 554. Chemie, geometrische: von H. 11, 71. Wurz Chemische Effecte electrischer Spannung; v. Berthelot 11, 76. China, Eisen und Glycerin, Verhalten; von Catillon 11, 283. Chinaalkaloïde, Bestimmung ders.; von E. Johanson 10, 418. Unterscheidung; von R. Godeffroy 11, 515. Chinadecocte, Alkaloïdgehalt; v. J. Bröker 10, 404. Chinapflanzungen in Indien; von F. A. Flückiger 10, 385. Chinarinde, Bestimmung der Al- Coniferin, kaloïde; v. E. Johanson 10, 418.

Camphor und Chloralhydrat; Chinin, bromwasserstoffsaur. zu Injectionen; von W. S. Thompson 11, 280. gerbsaures, Darstellung; von P. J. Haaxman 11, 532. jodschwefelsaures; von Cown ley 11, 543. - qualitat. u. quant. Reagens darauf; von de Vrij 10, 72. quantitat. Bestimmung; von A. N. Palmer 11, 565. schwefelsaures, Krystallwasser; v. Cownley 11, 543. Chininsalze, phosphorescirende; von Landerer 10, 322. Chlor, Wirkung anf Acetonitril; von G. Backunts 11, 174. Chloral, Reaction dess.; von 11, 176. Anneessens Chloralcyan ürcyanat; von C. O. Cech 11, 176. Chloralhydrat, Reaction auf Pfefferminzöl; v. M. Dunin 11, 510. Wirkung des Kaliumsulfhydrates; von A. Michael 11, 177. - und Camphor; von C. Saun -11, 175. Chloralid's, Synthese; v. O. Wallach u. Th. Heymer 10, 183. Zersetzung; Chloroform, von Jaillard 10, 181. Chlorsaures Kali in Jodkalium, Verhalten; v. S. Bidwell 11, 343. Chlorsaures Kali und Jodkalium, Zersetzung; von Melsens 10, 472. Chlorwasserstoffsäure, festes Hydrat 10, 176. Nachweis neben Chlorür; von J. Löwenthal 10, 66. Chondrus crispus, Bestandtheile; von A. Church 10, 61. Chromeisenstein, Aufschliessung dess.; von R. Kayser 10, 69. Citronens. Natron-Kali, Dar-11, 47. stellung; v. Th. Pusch Citronensäure als Mittel zur Verhinderung der Scheidung; von 10, 264. Warington Britisch Colchicin, Nachweis in gerichtlichen Fällen; von E. Dannenberg 10, 97. 238. Verhalten; von F. 10, 365, Tiemann

Copaivabalsam, Prüfung; von | Dysodil, 11, 273. Mutter 11, 162. Copaivaharzemulsion, Berei-11, 273. Copal, Verhalten; v. E. Hirschsoh n 10, 489. Corallin und Aurin, von C. Er-11, 491. Cosmolin u. Vaselin 11, 91. Cubeben, Bestandtheile; von E. Schmidt 11, 34. Cubebenöl, Zusammensetzung; v. E. Schmidt 11, 34. Cumarin, Vorkommen; v. Cotzhausen 11, 361. Cuprocyanverbindungen; von Vidau 10, 354. Cyanalkalimetall, Darstellung; von E. Erlenmeyer 11, 95. Cyanamid, Einwirkung von Benzoylchlorid; von G. 10, 84. Cyaneis en verbindungen, Anwendung zur Analyse und neue Verbindungen; von G. Bong 11, 424. Cyanzink, Verhalten gegen Luft; von Naudin und De Montho-Eisensulfur, lon 11, 265.

D.

Dammarhars, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 54. Verhalten Dampfkessel, des darin; Zinks von Sermant 10, 570. von Bradley 11, 261. Destillation, ununterbrochene; v. Siemens 10, 187. Verbrennung; Diamant, von R. Blindow 10, 251. Diazobenzol, Einwirkung von Blutlaugensalz; von P. G. Griess 10, 83. Dibenzamid, Darstellung; von L. Barth u. C. Senhofer 10, 84. Dimethylanilin, Synthese der Ketone; von W. Michler und 11, 182. Ch. Dupertuis

Vorkommen; Frickinger 10, 463. - Verhalten; von E. Hirschsohn Ditolyl, Oxydation; von O. Döbner 10, 88. Droguen, lösliche Bestandtheile; von P. Laver 11, 350.

E.

H. Vohl Eierconserven; von 10, 277. Eisen, Amalgamirung dess.; von Cassamajor 11, 464. - Aufnahme der Gase darin; von Troost und Hautefeuille 10, 263. - saures, knallsaures; v. E. Dary 10, 355. - Schmelzung durch Reibung; von J. Reese 11, 265. und China, Verhalten gegen Glycerin; v. Catillon 11, 283. Gerlich Eisenjodid, Darstellung; von R. Rother 11, 358. Eisenoxyd und Thonerde, Fällung durch essigsaures Natron; v. M. Jungk 11, 474. Eisenstein, vanadinhaltiger; 11, 552, 553. Darstellung; 11, 358. Mehu Eisschwimmer; von A. Watzin 10, 271. Eläococca, Oel und Verhalten dess.; von Cloëz 11, 366. 367. Elemi, Bestandtheile; von E. Buri 11, 370. - Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 434. Dampfkesselexplosion, Ursache; | Emulsionen, Harz-, Bereitung; von Greenish 11, 274. Entianwurzel, Tannin darin; von J. M. Maisch 10, 89. Eosin, Anwendung; von Depierre 11, 93. - Darstellung; von Bindschedler 11, 92. und Busch Epheu, Bestandtheile; von Davies und Hutchinson 11, 359. Epilobium angustifol.; Verfäl-11, 362. schung Equinsäure; von J. Duval 10, 566. Erde, Dichte ders. Ergotin, subcutane Anwendung; von J. H. Miller 10, 372. Bestim-Erstarrungspunkte, 11, 263. mung; von Gernez Erythrophlaeum guinense und von Gallois und coumenga; Hardy 11, 358. 360. 369. Essig, Bestimmung feiner Säuren darin; von Hehner 11, 377. Eberbach Essigbitter; von 10, 373. Essig, einfache Prüfung; von C. Jehn 10, 414. Prüfung auf Schwefelsäure und Salzsäure; von O. Hehner 10, 399. Eucalyptus und Pinus, hygienische Wirkung; von Kingzett 11, 188. Eugenol, Verhalten; von E. Tiemann 10, 367. Eupatorium harz, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 316. Eupatorium purpureum, Be-Gährung, alkoholische, Erreger; standtheile; von Lloyd 11, 362. Euphorbium, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 448. Euryangium Sumbul, Vorkommen; v. K. Wittmann 11, 568. Euryopsisharz, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 312. Extract, Fehler bei der Bestimmung durch Abdampfen; von Magnièr de la source 10, 77. Extract. hyosciami, Krystalle darin; v. Huguet 11, 348. F.

Fagus sylvatica, Bestandtheile; von H. A. Church 10, 62. Farbstoffe, Färbevermögen; von Th. Köpfer 11, 284. Fäulniss, Rolle der Bacterien; v. 10, 279. Meusel Fäulnisswidrige Mittel, Ver-10, 279. suche; von Bidwell Ferr. albuminat. solut., Darstellung; von C. 11, 521.

11, 261. Ferr. phosphor. cum Natro citrico, Darstellung; von J. Martenson 11, 283. Ferrocyankalium, Asche; von 10, 354, 455. A. Terreil Ferulasäure, Darst, und Eigenschaften; von F. Tiemann 10, 366. Fette, Bestimmung des Schmelzpunktes; von Redwood 10, 364. Fettkörper, Dinitroverbindungen; von E, ter Meer 10, 81. Filtriren, beschleunigtes; von W. Hempel 10, 66. Flamme, niedrige Temperatur einer; von Merrick 10, 164. Fleisch, haltbar durch Ozon; von A. Boillot 10, 166. Fluoren u. Brenzkohlenstoffe; von Barbier 10, 182, Fucusarten, Verwendung; von M. Maisch 11, 364.

G.

- alkoholische, Ursache; v. Fremy

10, 551.

von A. Fitz

und Pasteur 10, 551. - Beförderung ders.; von Hémilian und Melnikoff 11, 84. — des Glycerins; von A. Fitz 11, 80. - Salicylsäure dagegen; von C. 10, 561. Neubauer - Wirkung von comprimirter Luft; von P. Bert 10, 277. Galbanum und Ammoniac, Unterscheidung 11, 355. Galizien, Vorkommen von Ozokerit und Ceresin das.; v. J. Grabowsky 11, 554. Galle, Nachweis ders. im Harn; v. Yvon 10, 77. Gallenfarbstoff, Reaction der Salpetersäure; von Cazeneuve 11, 567. Gallium, Gewinnung; von Lecoq 10, 453, 454. - zur Entdeckung; von Mendeleef 10, 258. Bernbeck Galvanischer Strom, Leitungswiderstand; von Edlund 10, 168.

Gas, Leucht-, Zusammensetzung; Grindbrunn en bei Frankfurt a/M .; von Berthelot 11, 548. Gase, Bestimmung des specif. Gewichtes; von C. G. Müller 11, 79. - Verhalten; v. Andrews 11, 78. Gasquellen in Pennsylvanien 11, 557. Gehirn, Bestandtheile dess.; von Gobley 10, 445. Gerbstoff, Titriren dess.; von F. Jean 11, 563. Getreide, Verzuckerung; von Hémilian und Melnikoff 11, 84. Gift, geringe Mengen zu dispensiren; von Bibby - im verdorbenen Mais, v. Dupré und Lombroso 10, 569. Sassafras als Gegengift; von Lyle 10, 47 Gifte, Krampf-, von Th. Huse-11, 193. - weniger bekannte; von Th. Husemann 10, 214. Giftschrank, Einrichtung; von Hobe 11, 311. Ginseng, Handel; von Lockhart 10, 92, Glas, Versuch der Zersetzbarkeit durch Wasser; von B. Tollens 11, 266. Glycerin, Bestimmung im Wein; von E. Reichardt 10, 408. Glyceringährung; von H. Fitz 11, 80. Glycerin, Verhalten gegen Eisen und China; v. Catillon 11, 283. - Verhalten gegen salpeters. Wismuth; von P. Vigier 11, 279. - Wirkung von electrolyt. Sauerstoff; von Renard 10, 361. Glycolsäure, Gewinnung; von Crommydis 11, 175. Glycyrretin, Verhalten; von P. Weselsky und R. Benedict 11, 545. Glycyrrhizin, ammoniakalisches: von Brown 11, 274. Gneis, Zusammensetzung; von P. Schweitzer 11, 552. Gold, neues Reagenz; von S. Kern 10, 71. Goldsalze, Darstellung u. Eigenschaften; v. J. Thomsen 10, 266.

von R. Fresenius 10, 468. Guajacharz, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 256. Guajacum peruv.; Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 258. Gummi-Gutti, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 446. Gummi, Harze und Balsame, Untersuchungen; von E. Hirschsohn 10, 481. 11, 54. 152. - Senegal-, Bildung; v. D. Corre 11, 186. Gurjunbalsam; Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 247.

H. Haarfärbung, Verwendung; von 10, 234. Ogston Hämatin u. Carminsäure, Wirkung von Jod; von Frebault 10, 568. Hanf, indischer, wirksamer Bestandtheil; v. A. Peltz 11, 189. Harn, Nachweis der Galle darin; von Yvon 10, 77. Sulfosäure darin; von E. Baumann 11, 89. Harnsäure, Aether ders.; von H. 10, 357. Hill Harnstoff, Sulfo - und Metallsalze; von R. Maly 10, 568. Verhalten des Fermentes; von 10, 567. Musculus Harze der Coniferen, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 65. 152. Gummi und Balsame, Untersuchung; von E. Hirschsohn 10, 381, 11, 55, 152, 247, 312, 434, Harzemulsionen, Bereitung; von 11, 274. Greenish Hefe, reine; von Traube 11, 81. Heizung durch Luft und Kohlenoxydvergiftung; von A. Müller 11, 289. Geschmack Heracleumarten, derselb.; von W. Kirchmann 10, 44. Herapathit und ähnliche Verbindungen; von S. M. Jörgensen 11, 543. Honig, Verfälschung; von H. Wer- Kälteerzeugung; von ner 11, 246. Husemann, A., Nekrolog; von Kälteschiff
Th. Husemann 11, 385. Kaffee, Neger-

I.

Jaborandi, Bestandtheile; von E. 10, 92. Jervin in Veratrum viride; von Bullock 11, 189. Inosit, Milchsäure aus dems.; von H. Vohl 10, 360. Insectenpulver, persisches, Bestandtheile; von R. Rother 11, 348. Jod, Nachweisung in kleinsten Mengen; von Chatin 10, 176. Jodate und Jodide, Nachweisung mittelst Phosphor; von Corne 10, 67. Nachweisung mittelst Phos-10, 67. phor; von Polacci Jodkalium, Prüfung; von Lepaye 10, 68. Zersetzung durch kohlensaures Kali; von Melsens 10, 472. - und chlorsaur, Kali, Verhalten; von L. Bidwell 11, 343. Jodoform, Bildung; v. Schwarzenbach 10, 180. in Tinct. jodi decolorata 10, 89. Jodsaure Salze, Einwirkung von Phosphor; von Corne 11, 454. Jodstärkereaction. Verhinderung; von Puchot 11, 376. Jod- und Bromammonium, Löslichkeit in Aether; von Wells 11, 454. Jod wasserstoffsäure, Reactionen; von R. D. Silva 10, 177. Iridium und Platin, Dichte; von Deville und Debray 10, 457. Iris versicolor, Oel darin; von 11, 361. Marquardt Isoäpfelsäure; von M. Schmö-10, 360. ger

K.

Kälte, Versuch der Erzeugung; von — Mittel Th. Koller 11, 267. Heckel

Bonart und Mignon 10, 166. Kälteschiff 11, 81, 10, 284. Kaffee, Neger-Kaffeesyrup, Bereitung 11, 274. Kalk, schwefelsaurer, Absorption von Ammoniak; von E. H. Jen-10, 254. kins Kesselstein, Mittel dagegen; von 11, 227. E. Bohlig Ketone aus Dimethylanilin, Synthese; von W. Michler und Ch. Dupertuis 11, 182. Kieselsäure, der Phosphorsäurebestimmung nicht hinderlich; von C. H. Jenkins 10, 70. Trennung; Kobalt und Nickel, von A. Guyard 11, 474. Kohle, Bestimmung des Schwefels darin; v. Dunnington 11, 377. thierische, moderne Bereitung; Kohlenoxydvergiftung bei Luftheizung; von A. Müller 11, 289. Kohlensäure, freie und Bicarbonat-Bestimmung; von E. Jacquemin 11, 380. - zur Bestimmung; von Land 11, 379. Kohlensäuregehalt der Grundluft; von Port 10, 186. Kohlen wasserstoffe, Chlorirung; von V. Merz und F. Krafft 10, 81. - condensirte, Darstellung; von W. Smith Kräuter, gepresste; von Miller 10, 473. Krampfgifte; von Th. Huse-11, 193. mann Kreosol, Verhalten; von F. Tiemann 10, 366. Kreosot und Carbolsäure; von A. Grätzel 10, 130. Krystallisationsversuch, scher; von Th. Koller 11, 267. Kürbissamen, Bestandtheile; von N. Kopylow 11, 271. — gegen Bandwurm; von Vigier 11, 272. - Mittel gegen Bandwurm; von

11, 271.

Kupfer, Cadmium und Wismuth, Mahonia Trennung; von W. Iles 11, 475. Kupferoxydammoniak, Verhalten gegen Traubenzucker; von Power 11, 567.

L

Lactopepsin, Vorschrift 10, 379. Lactuca sativa, Bestandtheile; v. A. H. Church 10, 60. Ladanum, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 254. Lassybaum; von Gallois und 11, 358. Hardy Lakritzen; Zusammensetzung verschiedener Sorten; von A. Peltz 11, 282 Leon's-Quelle in Ostcanada, Untersuchung Cairns von und 10, 470. Chandler Leuchtgas, Zusammensetzung; v. Berthelot 11, 548. Licht, Gewicht; von Crook 10, 163. Verhal-Liquidam barbalsam, ten; von E. Hirschsohn 11, 327. - styraciflua, Vorkommen; von 11, 361. L. Hughes Liq. ferri acetici, Bereitung; v. G. Mankiewicz 10, 510. Darstel-Lithion, benzoësaures, lung; von E. B. Shuttleworth 11, 538. Luft, Abkühlung ders.; von Bonart und Mignon 10, 166. - Grund-, Kohlensäuregehalt; von 10, 186. Port Luftheizung und Kohlenoxyd-Müller vergiftung; von A. 11, 299. Luftuntersuchungen; von E. Schulze 11, 21.

M.

Magnesia, alkalimetrische Bestimmung; von L. Legler 11, 471. Bestimmung im Wasser; von 10, 70. Wanklin Magnetismus, Wärmewirkung; v. Milchsäure aus Inosit; von H. 10, 168. A. Cazin

Vohl

ilitifolia, Verwendung; von J. Pierre Mais, Gift im verdorbenen; von Lombroso und Dupré 10, 569. Malzdarren, mechanische 10, 269. Manconarinde; von Gallois u. Hardy Mandeln, süsse, Asparagin darin 11, 177. Mangan, bas. schwefels. Oxyd; v. Fremy 10, 263. Mangansuperoxyd, Salze dess.; von Fremy 11, 458. Verhalten; Maniharz, von E. Hirschsohn 11, 253. Margarinsäure, gechlorte; von Villiers 11, 181. Mark, Zusammensetzung; von E. Reichardt 11, 48. Mastix, Verhalten; v. E. Hirschsohn 11, 59, Maté; von Paul 11, 368. Maxit; von H. Laspeyres 10, 465. Meccabalsam, Verhalten; von E. Hirschsohn 10, 161. Megarrhiza Californica; Bestandtheile; von J. P. Heanay 11, 372. Mehl, Untersuchung dess. auf Zusätze; von M. Dunin 11, 513. Meiningen, Untersuch. der Brunnenwässer des Herzogthums; von A. v. Lösecke 11, 1. Melezitose; von Villiers 11, 179. Metalle, Werth ders. 10, 187. Metalllegirung, specif. Wärme; von W. Spring 10, 165. Methyläther, Darstellung; von 10, 57. Tellier Milch, Bestimmung des Stick-stoffs darin; von L. Liebermann 10, 77. - Frauen-, Kuh- und Stuten-, von A. Languard 10, 565. - Scheidung des Rahms durch Kälte; von Tisserand 10, 475. - von kranken Kühen; von Wynter Blyth 11, 90.

10, 360.

Milchsäure, Einwirkung d. Broms; Nitroglycerin haltbar zu machen; von E. Klimento 10, 359. Milch zucker, Verwendung; von Bibby 10, 473. Molybdänglanz, Beimengungen; 11, 551. von Thurach Molybdäns. Ammoniak, Verhalten der Lösung im Lichte; v. 11, 376. M. Jungk Monazit und Xenotime, künstl. Darstellung; von Radominski 10, 467. Monobrom camphor, Darstellung; von Linthieum 11, 546. Morphin, brom- und chlorwasser-

stoffs.; von E. Schmidt 11, 42. Morphium, Bestimmung dess.; v. J. Lynn 11, 566. Münzen, deutsche, Zusammensetzung; von E. Reichardt

11, 48. Mylabris interrupta für Canthariden; von Prestat 10, 378.

N.

Narcisse des prés als Brechmittel; von Blache 10, 377. Nahrungsmittel, künstliche, Un- Oliverin; von Thibon tersuchung; von A. v. Lösecke 10, 415. Naphthoësäure, β-; von P. Vieth 11, 94. - β- Eigenschaften; von P. Vieth 10, 82. Nasturtium off., Bestandtheile; v. A. H. Church 10, 60. Natriumeyamid, Einwirkung von Benzoylchlorid 10, 84. Natron, zweifach kohlens., Zersetzung; von Gautier und Ur-11, 270. Nickel und Kobalt, Trennung; 11, 475. von A. Guyard Nickelmineral, neues; von Garnier 11, 550. Nickelsalze, Darstellung reiner; von Terreil 11, 459. Nicotin, im indischen Hanf; von 11, 189. A. Peltz Nitroalizarin, Darstellung; von Ozon, Darstellung; von Lender A. Rosenstiehl 11, 546.

10, 180. von Ch. Girard Nitromethan, Reaction; von P. Friese 10, 183. Nitrophosphenylsäure, Verhalten gegen Natronkalk; von A. Michaelis und E. Benzinger 10, 87. Nördlinger Register; von F. A. Flückiger 11, 97.

0. Oele, ätherische, Drehungsvermögen; von F. A. Flückiger 10, 193. - fette, Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes; von S. Colmé 11, 181. Ol. folior. Cinnamomi; v. Kuhn 11, 568. Olibanum, Verhalten; von 11, 65. 444. Hirschsohn Oliven, amerikanische 11, 187. Olivenöl, Prüfung; von E. Kopp 11, 187. Olivenrinde als Fiebermittel; von Thibon 11, 283. 11, 283. Opium, Gehalt an Morphium; von J. Lynn 11, 566. Opobalsamum, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 321. Verbindungen, Organische Wirkung von 5 fach Chlorantimon; von S. Sössner 10, 78. Orthoam idophenetol, Darstellung; von A. Groll 10, 87. Osmium, Darstellung und Eigenschaften; von St. Claire-Deville und Depray 11, 464. Ostruthin; von Gorup-Besanez 11, 347. Otterndorf, Untersuchung Wassers; von Pellens 10, 551. Oxalsaures Ammoniak, setzung; von G. Fleury 11, 95. Ozokerit und Ceresin, Vorkommen in Galizien; von J. Grabowsky 11, 554.

11, 76.

Ozon, Mittel gegen Fäulniss; von Phenylbutyl, Darstellung; von A. Boillot 10, 166. thermisches Verhalten; von Berthelot 11, 269.

P.

Palladium, Verhalten in der Alkoholflamme; v. Wöhler 11, 462. Palmen, Ausnutzung ders.; von 10, 374. Biedermann Pankreatin, Darstellung; von De-10, 566. Verhalten; von Scheffer 10, 566. Papyrus Ebers, Inhalt 11, 82. Paraffine, Wirkung des Schwefels darauf; v. Cabat 11, 179. Pectinkörper, v. E. Reichardt 10, 116. Pendelversuche, neue 11, 261. Pennsylvanische Gasquellen 11, 557. Perubalsam, Prüfung 10, 379. - Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 337. Petroleum, Ausbeute Amerikas; von Chandler 11, 86. Petroleum - Benzin, Verwendung in der Pharmacie; von L. Wolff 11, 277. zu Lösungen und Tincturen; von Masson 11, 276. - Bestimmung der Naphtha darin; von Borgougnon 11, 476. Pfefferminzöl, React. von Chloralbydrat; v. M. Dunin 11, 510. Pflanzen als Barometer 11, 77. Pflanzengewebe, Analyse; von Phylloxera u. Mittel dagegen; v. Fremy 11, 184. Pharmacie, Beitrag zur Geschichte; von F. A. Flückiger 11, 97. Phenochinon, von C. Erhart 11, 488. Phenol, maassanalytische Bestimmungen; von W. F. Koppeschaar 11, 558. - Zersetzung in der Glühhitze; von J. G. Kramers 10, 440. Platinschaalen, Einwirkung der Phenolfarbstoffe, von C. Er- Schwefelsäure; von Scheurerhart 11, 482.

Br. Radziszewski 10, 88. Phosphate, Constitution, von Berthelot und Longuinine 10, 276. Super-, Ursache des Rückge-hens; von Millot 10, 276. Phosphenylsäure, Verhalten gegen Natronkalk; v. A. Michaelis und E. Benzinger 10, 87. Phosphor, Bestimmung; v. Champion und Pellet 11, 469. Einwirkung auf jodsaure Salze; 11, 454. von Corne Phosphorigsaure Salze, Zusammensetzung; v. C. Rammels-11, 455. Phosphoroxychlorid, Bildung; von Ira Remsen 11, 456. Phosphorpillen, Bereitung; von Haffenden 11, 280. Phosphorsäure, alkalimetrische Bestimmung; von Maly 11, 469. - Bestimmung im Dünger; von Chester 10, 275. - Bestimmung, ist Kieselsäure hinderlich? von C. H. Jenkins 10, 70. - zur Darstellung; von Krauthausen 10. 410. Phosphorsaur. Kalk, Darstellung; von W. Stöder 11, 416. - — Verhalten gegen Schwefelsäure; von H. P. Armsby 10, 275. Phosphorzink als Medicament; von P. Vigier 10, 372. Phtalein; v. C. Erhart 11, 491. Dumas 10, 563. Unwirksamkeit der Sulfocarbonate 10, 565. Pillen, Glycerin dazu; von Emanuel 10, 380. Pilze, Gährungs-; von H. Hofmann 10, 289. Pinus und Eucalyptus, hygienische Wirkung; von Kingzett 11, 188. Kestner 10, 456.

Zdrawkowitch 10, 456. Deville und Debray 10, 457. - zersetzt das Wasser; von Deville und Debray 10, 458. Platonitrite; von L. F. Nilson 11, 168. Polarimeter, Irrungen; v. Muntz 10, 268. Porzellanschaalen, practische; von G. Christel 11, 139. Probirstein, Zusammensetzung; von Mermet und Delachanal 10, 462. Propylnitrolsäure; v. V. Meyer und M. Lecco 10, 358. Prusside, Anwendung in der Analyse und neue Verbindungen; von G. Bong 11, 424. Psilomelane, Zusammensetzung; von H. Laspeyres 10, 464. Pyrite in Frankreich; v. Morin und Girard 10, 466.

Q.

Quecksilber, Ausbeute in Alma-10, 462. Quecksilberchlorür und Blausäure, Verhalten; von Pawell und Payne 10, 71. Quecksilberjodid und Oxyd, Bereitung; von C. L. Mitchell 10, 185. Quecksilberoxyd u. Jodid, Bereitung; von C. L. Mitchell 10, 185. Quecksilbersulfid, Darstellung 11, 465. Quercit, von Prunier 11, 179. Quinium; v. J. Bröker 10, 407. 10, 380,

R.

R. Radiometer, Crook's; von 10, 163. Böttger - v. G. Vulpius 10, 322. Raffinose; von D. Loiseau 11, 186.

Platins chwarz, Darstellung; von | Ragasirbalsam, Verhalten; von E. Hirschsohn Platin und Iridium, Dichte; von Raiz del Indico; von Völcker 10, 93. Resina Podocarpi, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 64. Resorcin, v. Godeffroy 10, 213. - Trijod-, von A. Michael und Th. H. Norton 11, 183 Ricinus communis, Bestandtheile; von Börner 11, 357. Ricinusölsäure, Verwandlung in Stearinsäure; von L. Claus und Hassenkamp 11, 181. Rheum palmatum; v. H. Wer-11, 116. Rosanilin, salzs., Darstellung; v. A. Wurtz 11, 166. Rosaniline, isomere; von A. Ro-11, 547. senstiehl Rosenöl, Verfälschung; von Miller 10, 380. Rosolsäure; von C. Erhart 11, 486. Rubidium und Caesium, Atomgewicht; von R. Godeffroy 10, 257.

S.

Säure, Theilung zwischen mehrere Basen; von Berthelot 10, 175. Säuren, freie, im Essig nachzuweisen; v. Hehner 11, 377. - organische, Mittel zur Synthese; von W. Michler 10, 80. - u. Alkalien, neues Farbenreagenz; von Trébault 10, 65. und Salze, Constitution; von Berthelot 10, 170. von krystallisirtem; von Mehu Salben, Darstellung; von H. M. Wilder 10, 471. von Bab-Salbenfett, Ersatz; cook 10, 185. Quinetum; von Th. W. Whiffen Salicylsäure, Aethylderivate; von C. Göttig 11, 165. concentrirte Lösung: von Mit-11, 351. chell gegen Gährung; von C. Neubauer 10, 561. - Löslichkeit; v. Becker 11, 352. - v. Cassan u. Bose 11, 353. Löslichkeit; von B. Kohlmann

| Salicylsäure Lösungsmittel; von | 8 |
|---|----|
| Thresh 11, 354. | |
| - Prüfung; von Kolbe 10, 475. | |
| Reinigung; v. Thresh 10, 76. Verwendung; von H. Kolbe | - |
| 10, 562. | |
| Zersetzung der sublimirten; von | - |
| 0. Biel 11, 355. | ĺ |
| — und Carbolsäure, Empfindlich- | s |
| keit der Renctionen; von A. Al- | 15 |
| mén 10, 44. | s |
| Salicylsäurewatte, Bereitung; | ۵ |
| von E. Rennard 11, 281. | l |
| von E. Rennard 11, 281. Salicylsaur. Ammon., Anwendung; von J. Martenson 10, 93. | 8 |
| dung; von J. Martenson 10, 93. | 0 |
| Salpeter, Natron-, Ausbeute in | 1 |
| Chili 10, 256. | s |
| Salpeterbildung; von Boussin- | ~ |
| gault 11, 189. | |
| Salpetersäure, Bildung im Bo- den; v. Boussingault 10, 256. | l_ |
| den; v. Boussingault 10, 256. | |
| — Nachweisung; von A. Vogel | ۱_ |
| 10, 68. | l |
| Salpetrige Säure, trügerische Reaction; von C. G. Wittstein | _ |
| Reaction; von C. G. Wittstein 10, 69. | S |
| Salze, Löslichkeit in Wasser | - |
| 10, 172. | s |
| Salzsäure, Nachweisung neben | |
| Chlorür; von J. Löwenthal | l |
| 10, 67, | s |
| - trockne. Einwirkung auf schwe- | ŀ |
| felsaure Salze; von C. Hensgen | ŀ |
| 11, 345. | - |
| Salze und Säuren, Constitution; | |
| von Berthelot 10, 170. Sandarac, Verhalten; von E. | - |
| Sandarac, Verhalten; von E. | |
| Hirschsonn 11. 62. | S |
| Santonin - Natron - Albuminat, | ٦ |
| Anwendung; v. C. Pavesi 10, 94. Saponin der Sarsaparilla; von F. | s |
| A. Flückiger 10, 532. | s |
| A. Flückiger 10, 532. Sarsaparilla, Saponin darin; von | 13 |
| F. A Flückiger 10 582 | |
| F. A. Flückiger 10, 532. Sassafras als Gegengift; v. Lyle | s |
| 10, 472. | 15 |
| Schilder und Standgefässe; von | |
| E. Ungewitter 10, 154. | s |
| Schiesspulver, Verbrennungspro- | |
| duct; von Berthelot 10, 257. | S |
| Schwefel, Erstarrungspunkte; von | _ |
| Gernez 11, 263. | S |
| - Nachweisung in der Kohle; von | |
| Dunnington 11, 377. | i |
| | |

chwefel, Nachweis in organischen Verbindungen; von H. Vohl 10, 73. – neue Oxydationsstufe; v. R. We-10, 249. Verbrennungsproduct im Leucht-11, 457. - zum Beizen; v. Lauth 10, 378. Schwefelarsen, Darstellung; von Mehu 11, 458. chweflige Säure, Anwendung zur Gährung; von Hémilian u. Melnikoff chwefelkiese, Vorkommen in Frankreich; von Morin und 10, 466. chwefelkohlenstoff als Conservirungs- und Desinfectionsmittel; von Th. Zöllner 10, 281. 283. - Bestimmung; von Finot und Bertrand 11, 378. – Färbung; von P. Marquart 10, 250. - Mittel zur Conservirung 10, 282. chwefellager in Nordamerika 10, 178. chwefelquecksilber, Darstellung von krystallisirtem; v. Mehu 11, 465. chwefelsäure, Angriff des Platins; v. Scheurer u. Kestner 11, 344. Darstellung wasserfreier; von Messel und Squire 11, 344. - Verhalten beim Erhitzen; von E. J. Maumené 10, 249. chwefelsäurequellen; von A. Fleischer 10, 250. chwefels. Alkalien, Titrirung; von Jean 11, 377. chwefelsaure Salze, Einfluss trockner Salzsäure; von C. Hens-11, 345. chwefelverbindungen, Verhalten im Thierkörper; von E. Salkowski 11, 88. chwefelwasserstoff, neuer Apparat; v. Cassamajor 10, 179. eiher, practische; von C. Chri-11, 141, elen, Atomgewicht; von O. Pettersson und G. Ekmann 11, 345,

| Senegalgummi, Bildung; von D. |
|---|
| Corre 11, 186. Senf und Verfälschungen; von A. |
| H. Hassal 10, 156. |
| Senföl, Allyl-; von E. Schmidt 11, 39. |
| - künstliches; von E. Mylius 10, 207. |
| - künstliches, Verhalten; von E. Mylius 11, 306. |
| Senna, falsche; von E. M. Hol- mes 11, 536. |
| Sheboyan, Zusammensetzung des |
| Wassers vom artesischen Brunnen |
| daselbst; von Chandler und Cairns 11, 548. |
| Silber, Gewinnung aus Cyan - und Chlorsilber; v. v. Bibra 11, 461. |
| - Gewinnung aus Erzen; von |
| Guyard 11, 461. |
| Silicate, Behandeln beim Auf- schliessen; von C. Störkmann |
| 11, 375. |
| Siliciumplatin, Bildung; von Boussingault 11, 463. |
| Siliciumverbindungen; von |
| Troost und Hautefeuille |
| Sinm letifolium Wirkung und |
| Sium latifolium, Wirkung und Bestandtheile von Rogers |
| 11, 356. 357. |
| Spectra durch Oxyhydrogenflamme; |
| von T. H. Marvin 10, 169. Spectrum, v. Becquerel 11, 76. |
| Spir. aether, nitros. mit Extr. |
| Spir. aether. nitros. mit Extr. Uvae ursi; v. Bidwell 10, 472. |
| Spiritus, Fabrikation in Deutsch- |
| land 10, 270. — formicarum, bleihaltiger; von A. |
| Geheeb 10, 41. |
| - Preis in Frankreich 10, 271. |
| Stärke, Verhinderung der Jodreac- tion; von Pochot 11, 376. |
| Stassfurt, Abfälle und Nebenpro- ducte das.; von Th. Pusch |
| Stassfurt, neues Mineral daselbst; von E. Pfeifer 11, 296. |
| Stearinsäure aus Ricinusölsäure; |
| von A. Claus und Hassen- |
| kamp 11, 181. Stickoxyd, Experiment mit Sauer- |
| stoff; v. G. Bruylants 10, 253. |
| |

Stickstoff, Absorption dess.; von Berthelot 11, 453. - Bestimmung in Verbindungen; v. F. Jean 11, 373. Gewinnung; von Harcourt und Lapton 11, 453. - Titrirung im Dünger; von Hou-11, 374. Valenz dess.; von A. Ladenburg und O. Struve 11, 451. Storax calamitus, Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 331. - flüssiger, als Zusatz zu Salben; von Rother 10, 372. Verhalten; von E. liquidus, Hirschsohn 11, 325. von W. Styrax, Gemengtheile; v. Miller 10, 371. Sulfine; v. A. Cahours 10, 181. Sulfinverbindungen, organische; von F. Krüger 11, 545. Sulfocyansilicium, Darstellung; von P. Miquel 11, 474. Syrupe, Conservirung; von Spengler 11, 350. Syr. ferri jodati, Herstellung; v. Iudge 10, 471. – — Zersetzung; von Cl. Parrish 10, 471.

T.

Taynia, neues Heilmittel; von St. Martin 10, 370. Tayniawurzel, Zusammensetzung, 11, 368. 11, 188. Tellur in Wismuthpräparaten; von Brownen 10, 265. von Fr. Tellurver bindung en; Becker 10, 459. Teucrium, medicinische Verwen-11, 362. dung; von M. Maisch Theorie, atomistische, Urtheil; v. Berthelot 10, 161, Thiobenzoësäurephenyläther; von R. Schiller und R. Otto 11, 184. Thonerde und Eisenoxyd, Fällung durch essigsaures Natron; v. 11, 474. M. Jungk Tinct. jodi de colorata, Jodoform darin; v. Darling 10, 89. Tinte, Gold- und Silber-; von Viedt 10, 373.

Friedel und Guérin 11, 466. Tolubalsam, Bestandtheile; von E. Bosse 10, 370. künstlicher; von Mattison 10, 371. - Verhalten; von E. Hirschsohn 11, 321. Torpedoversuch; von A. Basa-11, 80. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung; v. Girard 11, 539. Triacetonamin, Rückverwandlung; von W. Heintz 10, 181. Trijodresorcin; von A. Michael und Th. H. Norton 11, 183. Trinitrobenzol, Darstellung von Р. Нерр 10, 83. Triticum sativum, Bestandtheile; von H. A. Church 10, 64.

U.

Ulmus campestris, Bestandtheile; von H. A. Church 10, 63. Ultra marin, Zusammensetzung; v. J. Phillipp 10, 259. Unterphosphorigsaure Salze, Verhalten; von Patrouillard 11, 455. Uranrückstände, Aufarbeitung; v. A. Gawalowsky 11, 475.

v.

Vanadin, Verbindungen; von R. W. Gerland 10, 458. Vanadin, Vorkommen in Amerika; von Stillwell 11, 553. - Vorkommen in Magneteisen; von J. Walz 11, 552. Vanille-Essenz, Bereitung; von 11, 280. C. Becker Vanille, Gehalt an Vanillin; von F. Tiemann und W. Haarmann 11, 359. Vanillinsäure, Darstellung; von 10, 365. F. Tiemann Vanillylalkohol, Gewinnung; v. F. Tiemann 10, 365. Vaselin und Cosmolin 11, 91.

Titanverbindungen, neue; von
Friedel und Guérin 11, 466.
Tolubalsam, Bestandtheile; von
E. Bosse 10, 370.

— künstlicher; von Mattison
10, 371.

— Verhalten; von E. Hirschsohn
11, 321.

Torpedoversuch; von A. Basa10, 321.

w.

Waagen, Nachtheile der Gummischaalen; v. C. Christel 11, 140. Waagen, specifische; von G. Westphal 10, 332. Waagebalken aus Bergkrystall; von S. Stein 11, 79. Wachs, künstliches; von G. Hell 11, 348. Wärme, specifische von Metalllegirungen; von W. Spring 10, 165. specifische, der Verbindungen; von Terreil 11, 266. Waschflasche, neue; v. Drech-10, 170. Wasser, aromatische, Bereitung; von Racher 10, 379. Bestimmung der Magnesia; von 10, 70. Wanklin Brunnen -, Nachtheile bei Receptur 11, 137. Untersuchung ders. im Herzogth. Meiningen v. A. v. Lösecke 11, 1. - chemische Massenwirkung 10, 173. - medicinische, Prüfung und Darstellung; von W. Trout 11, 349. meteorisches, Krystallisation; von Tissandier 10, 173. Mineral-, zu Birresborn; von R. Fresenius 10, 560. - Birresborn a. d. Eifel; von H. Vohl 10, 468. - von Gerolstein, Analyse; von F. Winter 11, 550. Grindbrunnen bei Frankfurt a/M.; von R. Fresenius 10, 468. des Laa-- der Umgebung cher Seees; von R. Bender 11, 50. - zu St. Leons in Ostcanada, von Chandler und Cairns 10, 470.

tersäure; von A. Vogel 10, 68. - Prüfung dess.; von R. Hercher 10, 436. - - dess., durch Tannin; von H. Kämmerer 11, 564. Regen-, Verhalten des Ammoniaks; von Schlösing 11, 270. Verschwinden des Ammoniaks; von Houzeau 11, 343. Trink-, in Griechenland; von X. Landerer 10, 320. - - rasche Prüfung; von Abon-11, 563. Verunreinigung des Fluss-, durch von Ph. Stassfurter Abfälle; Pusch 10, 302. - von einem artesischen Brunnen in Amerika; von Chandler und 11, 548. Zersetzung als Ursache zu Explosionen; von Bradley 11, 261. - durch Platin; von B. W. 10, 458. Gerland - zu Otterndorf, Untersuchung; v. A. Pellens 10, 551. - zu London, Bestandtheile; von H. Letheby 10, 557. Wasserproben aus Fulda, Untersuchung; von W. Rullmann 10, 150. Wasserstoff, Reinigung; von E. 11, 268. Schebig - Verhalten zu übermangans. Kali; 11, 268. von E. Schebig - zinkhaltender; von A. R. Leeds 11, 268. Wasser stoffent wickelung, 10, 172. Wirneue: von Leykauf Wasserstoffsuperoxyd, kung auf fette Oele, v. S. Colmé 11, 181. Wein, Bestimmung der Gerbsäure; von Carpeni 10, 272. Nachweis des Farbstoffes; von Sulzer 10, 272. Sulzer des Fuchsins; von Yvon 10, 272. Prüfung auf Glycerin; von E. 10, 408. Reichardt - von Roth-; von K. Calmberg 11, 47. E. Reichardt

Wasser, Nachweisung der Salpe- | Weine, Medicinal-, Aufbewahrung; von J. Nessler 10, 236. Weinsaures Natron, moussirendes; von Hayhurst 10, 558. Weinsaure Salze, Vorkommen von Ammoniak darin; von E. Holdermann 11, 44. Wellenbewegung der Seeen, Ursache; von Forel 11, 261. Wismuth, Bestimmung dess.; von J. Löwy 11, 407. Kupfer und Cadmium, Trennung; von W. Iles 11, 475. - ölsaures, Darstellung; von Betty 11, 272. - salpeters., Verhalten gegen Glycerin; von Squire 11, 272. reines, Darstellung; von Thü-11, 459. Wismuthoxyd, citronensaures als Medicament 10, 474. Wismuthpräparate, Verunreinigung durch Tellur; von Brow-10, 265. Wolle und Baumwolle, Bestimmung in Garnen; von K. J.

X.

Bayer

11, 561.

Xanthium spinosum, Bestandth.
der Asche; von R. Godeffroy
10, 297.

— Zusammensetzung; v. Yvon
11, 569.
Xanthogens. Kali zur Analyse;
von E. A. Grete
10, 253.
Xanthoxylum fraxineum, Substanz darin; v. Lloyd
10, 89.
Xenotime und Monazit, künstl.
Darstellung; von Radominsk y
10, 467.

Z.

Toler 10, 272.

— des Fuchsins; von Y von 10, 272.

Prüfung auf Glycerin; von E. Reichardt 10, 408.

— von Roth-; von K. Calmoter 11, 47.

Untersuchung von Sorten; von E. Reichardt 11, 142.

In kwasserstoff; von A. R. Leeds 11, 268.

Zucker, Milch-, Anilid; von W. Zucker, Stärke-, Nachweis im Rossbach 11, 180. Rohr-, Cellulosegährung; von E. Durin 11, 185. Rohr-, Constitution der Isomeren; von Villiers 11, 178.

Institution; von F. Elsner

Bier; von E. Dieterich - Trauben -, Reagens darauf; von Power 11, 567.

п. Bücherschau.

11, 479. Arzneistoffe, Zusammenstellung; von E. Geissler 10, 285. Begemann, C., Pharmacognosie für Thierarzte; von R. Kemper 11, 480. Braunstein, J., Sulfophenylsäuren; von J. Hertz 10, 381. Cohn, F., Kryptogamenflora; von A. Geheeb 11, 381. Dellingshausen, ٧. rationelle Formeln der Chemie; v. G. Vulpius 10, 191. Falck, A., Drogenkunde; von A. Geheeb 11, 388. Fleischer, R., Deutsche Revue; v. A. Geheeb 11, 285. 478. Gautier, A., La sophistication des vins; von E. Rimbach 10, 476. Gmelin-Kraut's Handbuch Chemie; von E. Reichardt 10, 381. 11, 478. Hager, H., erster Unterricht der Pharmaceuten; von R. Kemper 10, 571. Hirseh, B., Fabricat. d. künst. Mineralwässer; von G. Hofmann 10, 285. Hochstetter, Schlüssel zur Botanik; von A. Geheeb 11, 382. Husemann, A., Grundriss der anorganischen Chemie; v. E. Geissler 10, 287. Kletke, G. M., Die Medicinalge-11, 286. Krause, G., Chemikerzeitung; von The people viz Daniel Schrumpf; Wittstein Arch. d. Pharm. XI. Bds. 6. Heft.

Annual report of the Smithsonian Krause, G., Industrie von Stassfurt; von E. Geissler 10, 192. Liesegang, der Kohledruck; von E. Geissler 11, 384. Lorscheid, J., Lehrbuch der organ. Chemie, Anzeige; v. Jehn 11, 95. Maisch, J., Pharmacy in its Sanitary relations Maly, R., Jahresbericht der Thierchemie; von R. Pott 10, 95. Patentfrage, Beiträge; Anzeige von C. Schulze 11, 96. Petersen, J., Geschichte der The-rapie; von C. Frommann 10, 382. Post, J.; chemische Technologie; von G. Hofmann 11, 190. Pritzel, G. A., Thesaurus literaturae botanicae; von A. Geheeb 11, 572. Proceedings of the American Pharmaceutical Association 1876; von F. Elsner 10, 479. Rau, A., Grundlage der modernen Chemie; von Jehn 11, 570. Sautermeister, 0., Handver-Hofmann kaufstaxe; von G. 11, 571. Schiff, H., Einführung in das Studium der Chemie; von Hertz 10, 95. Schlickum, O., pharmaceutischer Atlas; von R. Kemper 10, 572. Schnauss, Catechismus der Photographie; v. E. Geissler 10, 96. Schorer, Lübecks Trinkwasser; v. E. Geissler 11, 570. setzgebung; von G. Hofmann Stromeyer, W., Handverkaufstaxe; von G. Hofmann 11, 191. 10, 288 von F. Elsner 11, 289. 38

Thirteenth annual rep. of the Alumni | Vogel, J., Das Mikroskop; von G. Assosiation; v. F. Elsner 11, 288. Trommsdorff, H., Gratulations- | Yearbook of Pharmacie; von F. schrift; v. E. Geissler 10, 284.

Hofmann 11, 190. Elsner 11, 286.

ш. Autorenregister.

A.

Abonnel, Prüfung des Trinkwas-11, 563. d'Almeida, Berthelot u. Coulier, Richtigstellung des Aräometers nach Baumé 11, 429. Almén, A., Empfindlichkeit der Reactionen auf Carbolsäure und Salicylsäure 10, 44. Verhalten Gase Andrews, der 11, 78. Annaheim, J., Gewicht der Atome 11, 70. Anneessens, Reaction des Chloralhydrates 11, 176. Armsby, H. P. Wirkung der Schwefelsäure auf phosphorsaur. Kalk 10, 275. Aronheim, B., Wirkung von Zinnchlorid auf Benzol 11, 182. Auerbach, Alizarin aus Anthracensulfosäure 11, 171.

В.

Babcook, Ersatz für Salbenfett 10, 185. Backunts, G., Chlor und Acetonitril 11, 174. - H. und R. Otto, Aethernitrile 11, 174. Balland, Alkohol aus Feigen 10, 273. Barbier, Fluoren und Brenzkohlenstoffe 10, 182. Bardy und Riche, Cothylalkohol nachzuweisen 10, 273. Barth, L und C. Senhofer, Dibenzamid 10, 84. M., Wirkung von Brom auf Natriumäthyl 11, 170.

Basarow, A., Torpedoversuch 11, 80. Baumann, E., Sulfosäuren im Harn Bayer, K. J., Bestimmung von Wolle und Baumwolle in Garnen 11, 561. Becker, C., Lösung der Salicylsäure 11, 352. - Vanilleessenz 11, 280. Fr., Tellurverbindungen 10, 459. Becquerel, das Spectrum 11, 76. Behrend, P., Wirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole 11, 173. Bell, Erkennung der Butterverfäl-10, 274. schung Bender, Mineralquellen des Las-

cher Sees 11, 50. Benedict, R. und P. Weselsky, Verhalten des Glycyrretins 11, 545. Benzinger, E. und A. Michaelis, Wirkung des Natronkalks auf Phosphenylsäure und Nitrophosphenylsäure 10, 87. Bermbeck, C., Aq. fontana in der Receptur 11, 137.

Darstellung von Ferr. albuminat. sol. 11, 521. Bert, P., Wirkung comprimirter Luft auf Gährung 10, 277. Berthelot, Absorption desgStickstoffes 11, 453. atomistische Theorie 10, 161.

 chemische Effecte 11, 76. - Constitution von Säure und Salz

10, 170. - Darstellung von salpetrigs. Ammoniak 11, 402. - Oxydation des Amylens 10, 363. - Theilung einer Säure in mehrere

Basen 10, 175. - thermisches Verhalten des Ozons 11, 269.

| Berthelot, Verbrennung d. Schiess- pulvers 10, 257. — Verbrennungswärme des Alde- hyd 10, 357. — Wirkung der Wärme auf Alde- hyd 10, 357. — Zusammensetzung des Leucht- gases 11, 548. — Coulier u. d'Almeida, Rich- | [] |
|--|----|
| pulvers 10, 257. | ١, |
| hvd 10 357 | 1 |
| - Wirkung der Wärme auf Alde- | ŀ |
| hyd 10, 357. |] |
| - Zusammensetzung des Leucht- | L |
| gases 11, 548. — Coulier n d'Almaida Pich |] |
| — Coulier u. d'Almeida, Rich- tigstellung des Aräometers von | 1 |
| Baume 11, 429. | |
| - und Longuinine, Constitution |] |
| der Phosphate 10, 276. Bertrand und Finot, Bestim- | |
| mung des Schwefelkohlenstoffs | - |
| 11, 378. |] |
| Betty, salpetersaur. Wismuth | ١, |
| 11, 272. Bibby, Anwendung des Milch- |] |
| zuckers 10, 373. |] |
| - Dispensation kleiner Mengen v. | |
| Gift' 10, 74. | 3 |
| Bibra, v., Gewinnung von Silber aus Rückständen 11, 461. |] |
| Bidwell, S. Versuche mit anti- | 1 |
| septischen Mitteln 10, 279. — Verhalten von Jodkalium u. |] |
| — — Verhalten von Jodkalium u. | ١. |
| chlorsaur. Kali 11, 343. — Zersetzung des Extr. Uvae |] |
| ursi durch Spir. Aeth. nitrosi |] |
| 10, 472. | |
| Biedermann, v., Ausnutzung der Palmen 10. 374. |] |
| Palmen 10, 374. Biel, O., Zersetzung der sublimir- |] |
| ten Salicylsäure 11, 355. | |
| ten Salicylsäure 11, 355. Bindschedler und Busch, Dar- | 1 |
| stellung von Eosin 11, 92. | |
| Bindschedler und Busch, Dar- stellung von Eosin 11, 92. Blache, Narcisse des prés als Brechmittel 10, 377. | |
| Blindow, R., Verbrennung des Diamanten 10, 251. | ١. |
| Diamanten 10, 251. | (|
| Blyth, Winter-, Milch kranker Kühe | 0 |
| 11, 90. Börner, Bestandtheile von Ricinus | (|
| communis 11, 357. | |
| Böttger, R., Crooke's Radiometer | - |
| Böttger, R., Crooke's Radiometer 10, 163. Bohlig, E., Mittel gegen Kessel- | 0 |
| stein 11, 226. | Ì |
| stein 11, 226. Bolliot, A., Wirkung von Ozon | (|
| auf Fleisch 10, 166. Bon, G. le, lösliches getrocknetes | |
| Blut 11, 91. | ١, |
| , | ı |

Bonart und Mignon, Abkühlung der Luft 10, 166. Bong, Gaston, Prusside, Darstellung und Gebrauch in der Ana-11, 424. Bose, Lösung der Salicylsäure 11, 353. Bourgoin, neue Säuren der Bernsteinreihe 11, 174. Bourgougnon, Bestimmung der Naphtha im Petroleum 11, 476. Boussing ault; Salpeterbildung 11, 189. — — im Boden 10, 256. Siliciumplatin 11, 463. Bradley, Ursache der Dampfkesselexplosionen 11, 261. Brandenburg, R., Bernsteinsäure in unreifen Trauben 10, 361. Bröcker, J., Alkaloïdgehalt der Chinadecocte 10, 404. Brown, ammoniakalisches Glvcyrrhizin 11, 274. Brownen, Tellur in Wismuthpräparaten 10, 265. Bruylants, Stickoxydexperiment 10, 253. Bührig, H., Darstellung von didymfreiem Cer 10, 261. Bullock, Jervin in Veratrum vi-11, 189. Buri, E., Bestandtheile des Elemi 11, 370. Busch und Bindschedler, Darstellung von Eosin 11, 92. Busse, E., Bestandtheile des Tolubalsams 10, 370. C.

Cabat, Wirkung des Schwefels auf **Paraffine** 11, 178. Cahours, A., Sulfine 10, 181. Cairns und Chandler, Analyse der St. Leonsquelle 10, 470. - Analyse des Wassers von einem artes. Brunnen 11, 548. Calmberg, K., Prüfung des Rothweines 11, 47. Carpeny, Nachweis der Gerbsäure im Wein 10, 272. Cassamajor, Amalgamirung von Eisen u. s. w. 11, 464.

felwasserstoffentwickelung 10, 179. Cassan, Lösung der Salicylsäure 11, 353. Catillon, Einwirkung des Glycerins auf China u. Eisen 11, 283. Cazeneuve, Reaction der Salpe-tersäure auf Gallenfarbstoffe 11, 567. Cazin, A., Wärmewirkung des Magnetismus 10, 168. Cech, C. O., Cyanurcyanat des 11, 176, Chlorals Champion und Pellet, Bestimmung des Phosphors 11, 468. - — Titrirung des Arsens 11, 380. Chandler, Petroleumausbeute 11, 86. - und Cairns, Analyse der St. Leonsquelle 10, 470. Chatin, Nachweisung von Jod 10, 176. Chester, Bestimmung der Phosphorsäure im Dünger 10, 275. Christel, G., practische Notizen 11, 139. Church, H. A., Bestandtheile einiger Pflanzen 10, 60. Claus, A. und Hassenkamp, Ueberführung der Ricinusölsäure in Stearinsäure 11, 181. Cloëz, Oel der Elaeococca 11, 366, 367. Colmé, S., Wasserstoffsuperoxyd u. fette Oele 11, 181. Corne, Reaction auf Jodate und 10, 67. Jodide Wirkung des Phosphors auf jodsuure Salze 11, 454. Corre, D., Bildung des Senegal-11, 186. gummi Cotshausen, Vorkommen von Coumarin 11, 360. Coulier, Fehler der Aräometer Coulier, Berthelot und d'Al-meida, Richtigstellung des Aräometers; nach Baumé Councler, C., Borsäureallyläther Cownley, Krystallwasser desschwefelsauren Chinins 11, 548.

Cassamajor, Apparat zur Schwe-|Crommydis, Gewinnung von Glycolsäure 11, 175. Crook, Wägung des Lichtes 10, 163.

D.

Dannenberg, Colchicin im Bier 10, 238. - E., Nachweis des Colchicins in gerichtlichen Fällen 10, 97. Durling, Jodoform in Tinct. jodi decolorata Dary, E., knallsauses Eisen 10, 355. Davies und Hutchinson, Bestandtheile des Epheus 11, 359. Davy, E., Nachweisung von Alkohol 11, 562. - — Entwickelung von H zu Arsenikuntersuchungen - Analyse des Wassers von einem artesischen Brunnen 11, 548. Debray, H und St. Claire De-einem artesischen Brunnen 11, 548. ten des Osmiums 11, 464. - - Dichte von Platin u. Iridium 10, 457. - — Wasserzersetzung durch Platin, 10, 458. Debrunner, gefährliche Zuckerwaaren 11, 349. Defresne, Darstellung v. Pankrea-10, 566. tin Delachanal und Mermet, der Probirstein 10, 462, Depierre, Anwendung des Eosins 11, 93. Deville, St. Claire u. Debray, Darstellung und Eigenschaften des Osmiums 11, 464. - Dichte von Platin und Iridium 10, 457. - - Wasserzersetzung durch Platin 10, 458. Dieterich, E., Nachweis des Stärkezuckers im Bier 10, 246. Döbner, O., Oxydation des Di-10, 88. tolyls 10, 167. Drechsel, E., Oxydation im Blute 11, 88. - - neue Waschflasche 10, 172. 11, 429. Dumas, Phylloxera und Gegenmittel 10, 562. 10, 359. Dupertuis, Ch. und W. Michler, Ketone aus Dimethylanilin 11, 182.

Dupré und Lombroso, Gift im Fleischer, A., Schwefelsäurequellen verdorbenen Mais 10, 569. 10, 250. Fleury, G., Zersetzung des oxal-Durin, E., Cellulosegährung sauren Ammoniaks 11, 185. 11, 95. Duval, Equinsaure 10, 566. Flückiger, F. A., Chinapflanzungen in Indien Dunin, M., Pfefferminzöl u. Chloral-10, 385. hydrat 11, 510. - Carvol 10, 369, Untersuchung von Mehl Drehungsvermögen ätheri-11, 513. scher Oele 10, 193. des das Nördlinger Register Dunnington, Bestimmung Schwefels in der Kohle 11, 377. 11, 97. Saponin der Sarsaparilla 10, 532. E. Forel, Wellen der Seen 11, 261. Frebault, Wirkung von Jod auf Eberbach, Essigbitter 10, 373. Carminsäure u. Hämatin 10, 568. Ebers, Inhalt des Papyrus 11, 82. Fremy, Analyse des Pflanzenge-Edlund, Leitungswiderstand bei webes 11, 184. galvanischen Strömen 10, 168. - bas. schwefels. Manganoxyd Ekmann, G. und O. Petter-10, 263. son, Atomgewicht des Selens Salze des Mangansuperoxydes 11, 345. Elsner, F., Anzeige von, Annual 11, 458. - u. Pasteur, Gährung 10, 551. report of Smithsonian Institution Fresenius, R., Analyse des Grind-11, 479. brunnens 10, 468. - Anzeige von J. Maisch, - Mineralwasser zn Birresborn Pharmacy etc. 10, 480. 10, 560. - Anzeige von Proceedings of Frickinger, A., Dysodil 10, 463. the American Pharmaceutical As-Friedel u. Guérin, Titanverbin-10, 479. sociation dungen 11, 466. - Anzeige von The People viz Friese, Nitromethan 10, 183. Daniel Schrumpf 11, 288. Frommann, C., Kritik v. Peter-- --- Anzeige von Thirteenth ansen, Geschichte der Therapie nual report of the Alumni Asso-10, 382. ciation 11, 288. - Kritik über Yearbook of G. Pharmacy 11, 286. Emanuel, Glycerin zu Pillenmas-Gallois und Hardy, Erythro-10, 380. phlaeum guinense und coumenga Erhart, C., Phenolfarbstoffe 11, 358, 366, 369, 11, 482. Garnier, neues Nickelmineral Erlenmeyer, E., Darstellung von 11, 550. Cyanalkali 11, 95. Gautier, Bestimmung des Arsens 11, 471. F. und Urbain, Zersetzung der Bicarbonate 11, 270. Bicarbonate Finot u. Bertrand, Bestimmung Gawalowsky, A., Aufarbeitung v. des Schwefelkohlenstoffs 11, 378. Uranrückständen 11, 475. Fittica, F., Wirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure 10, 86. Geheeb, A., bleihaltiger Ameisen-Fitz, A., alkoholische Gährung spiritus 10, 41, - - Kritik der deutschen Revue 10, 551. - — Glyceringährung 11, 80. 11, 285. 474.

Fleischer, E., graduirte Aräometer - Kritik üb. Hochstetter, Schlüs-

10, 549. sel zur Botanik

11, 382.

| | U · =: |
|---|--|
| Geheeb. A., Kritik über Falk. | Göttig, C., Aethylderivate der Sa- |
| Drogenkunde 11, 383. | |
| - Kritik über F. Cohn; Kryp- | |
| togamenflora 11, 381. | I was a same of the same of th |
| - Kritik über Pritzel, The- | 11, 347. |
| | Gradowsky, J., Ozokerit und Ce- |
| saurus literaturae 11, 572. | 11, 001. |
| Geissler, E., Anzeige der tabellar. | , , , |
| Zusammenstellung der Arzneistoffe | säure 10, 130. |
| 10, 285. | Graham, A. M., Reinigung von |
| - Anzeige v. A. Husemann's | Anthracenölen 11, 94. |
| Grundriss der anorgan. Chemie | Greenish, Harzemulsionen 11, 274. |
| 10, 287. | Grete, E. A., Xanthogensaures Kali |
| Anzeige von H. Tromms- | |
| dorff's Gratulationsschrift | ,, |
| 10, 284. | Griess, P. G., Wirkung von Blut- |
| - Kritik über Krause, Indu- | laugensalz auf Diazobenzol 10, 83. |
| strie von Stassfurt 10, 192. | Grinaux, Synthese des Alantoins |
| - Kritik über Liesegang, | 11, 177. |
| Kohledruck 11, 384. | Groll, A., Orthoamidophenetol |
| - Kritik über Schnauss, Ca- | 10, 87. |
| techismus der Photographie | Guérin und Friedel, Titanver- |
| 10, 96. | bindungen 11, 466. |
| — — Kritik über Schorer, Lü- | Guyard, Gewinnung des Silbers |
| becks Trinkwasser 11, 570. | |
| | aus Erzen 11, 461. |
| Gerland, B. W., Vanadinverbin- | Guyard, A., Trennung von Kobalt |
| dungen 10, 458. | und Nickel 11, 474. |
| Gerlich, G., Benzoylchlorid, Ein- | |
| minlenna and Commission 1 37 | |
| wirkung auf Cyanamid und Na- | н. |
| triumcyamid 10, 84. | |
| triumcyamid 10, 84. Gernez, Bestimmung der Erstar- | |
| triumcyamid 10, 84. Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte 11, 263. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. |
| triumcyamid 10, 84. Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte 11, 263. Gessner, E., Bromirung aromati- | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. |
| triumcyamid 10, 84. Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte 11, 263. Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, |
| triumcyamid 10, 84. Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte 11, 263. Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitrogly- | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von |
| triumcyamid 10, 84. Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte 11, 263. Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitrogly- cerin 10, 180. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- |
| triumcyamid 10, 84. Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte 11, 263. Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitrogly- cerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phosphorpillen 11, 280. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper Girard, Ch., haltbares De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte 11, 263. Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitrogly- cerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zu- | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper Girard, Ch., haltbares cerin De, Zersetzung der Blausäure Traganth, Entstehung und Zu- sammensetzung 11, 539. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitrogly- cerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zu- sammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewinnung von Stickstoff 11, 453. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper Girard, Ch., haltbares cerin De, Zersetzung der Blausäure Traganth, Entstehung und Zu- sammensetzung 11, 539. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewinnung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitrogly- cerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zu- sammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich 10, 466. Giraud, Hydrocellulose 11, 185. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper cerin De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung und Morin, Schwefelkiese in Frankreich Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlen- | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. und Gallois, Erythrophlaeum |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitrogly- cerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zu- sammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich 10, 466. Giraud, Hydrocellulose 11, 185. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung und Morin, Schwefelkiese in Frankreich Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlen- | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstar- rungspunkte Gessner, E., Bromirung aromati- scher Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitrogly- cerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zu- sammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich 10, 466. Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der säure auf Blut 11, 87. Gobley, Bestandtheile des Gehirns | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. Hassal, A. H., Senf und Ver- |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlensäure auf Blut 11, 87. Gobley, Bestandtheile des Gehirns 10, 444. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlensäure auf Blut 11, 87. Gobley, Bestandtheile des Gehirns 10, 4444. Godeffroy, R., Asche von Xan- | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. Hassal, A. H., Senf und Ver- |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlensäurc auf Blut Gobley, Bestandtheile des Gehirns 10, 444. Godeffroy, R., Asche von Xanthium spinosum 10, 297. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. Hassal, A. H., Senf und Ver- fälschungen dess. 10, 156. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Træganth, Entstehung und Zusammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlensäure auf Blut 11, 87. Gobley, Bestandtheile des Gehirns 10, 444. God effroy, R., Asche von Xanthium spinosum 10, 297. Atomgew. von Cs und Rb | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. Hassal, A. H., Senf und Ver- fälschungen dess, 10, 156. Hassenkamp u. A. Claus, Ueber- |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich 10, 466. Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlensäurc auf Blut 11, 87. Gobley, Bestandtheile des Gehirns 10, 444. Godeffroy, R., Asche von Xanthium spinosum 10, 297. — Atomgew. von Cs und Rb 10, 257. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. Hassal, A. H., Senf und Ver- fälschungen dess. 10, 156. Hassenkamp u. A. Claus, Ueber- führung der Ricinusölsäure in Stearinsäure 11, 181. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin 10, 180. De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich 10, 466. Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlensäure auf Blut 11, 87. Gobley, Bestandtheile des Gehirns 10, 444. Godeffroy, R., Asche von Xanthium spinosum 10, 297. — Atomgew. von Cs und Rb 10, 257. — Kunstbutter 10, 146. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. Hassal, A. H., Senf und Ver- fälschungen dess. 10, 156. Hassenkamp u. A. Claus, Ueber- führung der Ricinusölsäure in Stearinsäure 11, 181. Hautefeuille und Troost, Lö- |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlensäure auf Blut 11, 87. Gobley, Bestandtheile des Gehirns 10, 444. Godeffroy, R., Asche von Xanthium spinosum 10, 297. Atomgew. von Cs und Rb 10, 257. Kunstbutter 10, 146. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haaxman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358. 366. 369. Hassal, A. H., Senf und Ver- fälschungen dess. 10, 156. Hassenkamp u. A. Claus, Ueber- führung der Ricinusölsäure in Stearinsäure 11, 181. Hautefeuille und Troost, Lö- sung der Gase in Eisen 10, 263. |
| triumcyamid Gernez, Bestimmung der Erstarrungspunkte Gessner, E., Bromirung aromatischer Körper 11, 165. Girard, Ch., haltbares Nitroglycerin De, Zersetzung der Blausäure 11, 94. Traganth, Entstehung und Zusammensetzung 11, 539. und Morin, Schwefelkiese in Frankreich Giraud, Hydrocellulose Glènard, Wirkung der Kohlensäure auf Blut 11, 87. Gobley, Bestandtheile des Gehirns 10, 444. Godeffroy, R., Asche von Xanthium spinosum 10, 297. — Atomgew. von Cs und Rb 10, 257. — Kunstbutter 10, 146. | Haarmann, W. u. F. Tiemann, Vanille 11, 359. Haarman, P. J., Bereitung von gerbsaurem Chinin 11, 532. Haffenden, Bereitung der Phos- phorpillen 11, 280. Hampe, W., krystallisirtes Bor 11, 346. Harcourt und Lupton, Gewin- nung von Stickstoff 11, 453. Hardy, E., Bestandtheile des Ja- borandi 10, 92. — und Gallois, Erythrophlaeum guinense und coumenga 11, 358, 366, 369. Hassal, A. H., Senf und Ver- fälschungen dess. 10, 156. Hassenkamp u. A. Claus, Ueber- führung der Ricinusölsäure in Stearinsäure 11, 181. Hautefeuille und Troost, Lö- |

| Hayhurst, mouissirendes wein- | I |
|--|---|
| saures Natron 10, 558. | |
| Hay hurst, moutsurendes wein- saures Natron 10, 558. Heaney, J. P., Megarrhiza Cali- fornica 11, 372. | _ |
| Heckel, Kürbiskerne gegen Band- | |
| wurm 11, 271. | - |
| Hehner, Nachweisung freier Säuren im Essig 11, 377. | F |
| ren im Essig 11, 377. | E |
| — O., Prüfung des Essigs auf Salz- und Schwefelsäure 10, 399. | - |
| und Schwefelsäure 10, 399. Heints, W., Rückverwandlung des | I |
| Triacetonamins 10, 181. | |
| - E., Untersuchung von Cacao und | - |
| Chocolade 10, 506. | E |
| Hell, G., Kunstwachs, Bestand- theile 11, 348. | 1 |
| Helm, O., Eigenschaften des Bern- | I |
| steins 11, 229. | E |
| Hémilian und Melnikoff, alko- | 1 |
| holische Gährung 11, 83. Hempel, W., beschleunigtes Fil- | - |
| triren 10, 66. | |
| Hensgen, Wirkung von Salzsäure | - |
| auf Sulfate 11, 345. | E |
| Hepp, P., Eigenschaften des Tri- nitrobenzols 10, 83. | |
| nitrobenzols 10, 83. Hercher, R., Prüfung des Was- | |
| sers 10, 436. | |
| Herz, J., Kritik über Braunstein, | J |
| Sulfophenvisäuren 10. 381. | |
| - Kritik über H. Schiff, Studium der Chemie 10, 95. | J |
| Studium der Chemie 10, 95. | J |
| Studium der Chemie 10, 95. He ym er, Th. und O. Wallach, Synthese des Chlorals 10, 183. | J |
| Hill, H., Aether der Harnsäure | _ |
| 10, 357. | i |
| Hirsch, B., Aräometer, Erwide- | _ |
| rung 11, 16. Hirschsohn, E., Untersuchungen | |
| über Harze, Gummi und Balsame | - |
| 10, 481. 11, 55. 152. 247. 312. 434. | J |
| Hobe, Einrichtung des Giftschran- | ľ |
| kes 11, 311. Hofmann, G., Anzeige von G. M. | |
| Kletke, Medicinalgesetzgebung | - |
| 11, 286. | _ |
| — _ Kritik über B. Hirsch, | J |
| Fabrikation künstlicher Mineral- | |
| wässer 10, 285. — Kritik über J. Post, Tech- | _ |
| nologie 11, 190. | |
| Kritik üb. Sautermeister, | I |
| Taxe für den Handverkauf 11, 571. | l |
| | |

Hofmann, G., Kritik über W. Stromeyer, Handverkaufstaxe 11, 191. - Kritik über Vogel, das Mikroskop 11, 190. H., Fermentpilze 10, 289. Holdermann, E., Ammoniak in weinsauren Salzen 11, 44. Holmes, E. M., falsche Senna 11, 536. des Stick-Iouzeau, Titrirung stoffes 11, 374. – Verschwinden des Ammoniaks im Regenwasser 11, 343. Hughes, Liquidambar styraciflua 11, 361. Huguet, Krystalle im Bilsenkrautextrat 11, 348. Husemann, Th., Krampfgifte 11, 193. – — Nekrolog von A. Husemann 11, 385. – — weniger bekannte Gifte 10, 214. Hutchinson und Davies, Bestandtheile des Epheu 11, 359.

I.

acquemin, Bestimmung von freier Kohlensäure u. Bicarbonat 11, 380. neue Anilinreaction 11, 566. aillard, Zersetzung des Chloroforms 10, 181. ean, Bestimmung adstringirender Substanzen 11, 186. – F., Titriren des Gerbstoffes 11, 568. Titrirmethode für schwefels. Alkalien 11, 377. - - zur Bestimmung des Stickstoffs 11, 373. ehn, C., Grundlagen der modernen Chemie; von A. Rau, Kritik 11, 570. Kritik von Lorscheid's organ. Chemie 11, 95. - Prüfung des Essigs 10, 414. enkins, C. H., Kieselsäure hindert nicht die Bestimmung der Phosphorsäure 10, 70. - - Absorption des Ammoniaks durch Gyps 10, 254. les, W., Nachweisung der Borsäure 11, 468

tron

-

11, 474.

Iles, W., Scheidung von Kupfer, Krafft, F. und V. Merz, Chlori-Cadmium u. Wismuth 11, 475. Jörgensen, S. M., Herapathit und ähnliche Verbindungen 11, 543. Johanson, E., Bestimmung der Chinaalkaloïde 10, 418. Jordan, F. Th., Ava oder Kava-Kava 11, 275. Judge, Syr. ferri jodati 10, 471. Jungk, M., Einfluss des Lichtes auf molybdänsaures Ammoniak - Fällung von Eisenoxyd und

K.

Thonerde durch essignaures Na-

Kämmerer, H., Prüfung des Was- Landerer, X., Mittheilungen sers mit Tannin 11, 564. Kayser, R., Aufschliessung des Chromeisensteins 10, 69. Kemper, R., Kritik über Begemann, Pharmacognosie u. s. w. 11, 480. – — Kritik von Hager's Unterricht der Pharmaceuten 10, 571. – Kritik von Schlickum's pharmaceutischen Atlas 10, 572. Kern, S., Reagens auf Gold 10, 71. Kerne, S., Darstellung von Ba 10, 258. Kingzett, hygienische Wirkung von Pinus und Eucalyptus 11, 188, Kirchmann, Darstellung flüchtiger Alkaloïde 10, 43. - — Geschmack der Heracleumar-10, 44. Klimenho, E., Wirkung des Broms auf Milchsäure 10, 359. Köpfer, Th., Färbekraft 11, 284. Kohlmann, B., Lösung der Salicylsäure 11, 350. Kolbe, H., Prüfung der Salicylsäure 10, 475. - Verwendung der Salicylsäure 10, 532. Koller, Th., Versuche 11, 267. 11, 187. Kürbissaamen

rung von Kohlenwasserstoffen 10, 81. Kramers, J. G., Zersetzung des Phenols in der Glühhitze 10, 440. Krauthausen, Darstellung der Phosphorsäure 10, 410. Krüger, F., Organische Sulfinverbindungen 11, 545. Kuhn, Ol. folior. Cinnamomi 11, 568.

L.

Ladenberg, A. und O. Struve, Valenz des Stickstoffes 11, 451. Land, Bestimmung der Kohlensäure 11, 379. 10, 320. Languard, A., Frauen-, Kuh- u. Stutenmilch 10, 565. Laspeyres, H., Maxit. 10, 465. – Zusammensetzung der Psilomelane 10, 464. Lauth, Schwefel als Beize 10, 378 Lecco, M. und V. Meyer, Pro-10, 358. pylnitrolsäure Lecoq de Boisboudran, Gewinnung des Galliums 10, 453. 454. Leeds, Α. R., Zinkwasserstoff 11, 268. Legler, L., alkalimetrische Bestimmung der Magnesia 11, 471. Lender, Darstellung von Ozon 11, 76. Lepaye, Prüfung des Jodkaliums 10, 68. der Bal-Lescoeur, Reinigung 11, 173. driansäure Letheby, H., Wasser zu London 10, 557. Leykauf, neue Wasserstoffentwickelung 10, 172. Liebermann, L., Alkaloïdähnlicher Körper in Leichenresten 10, 75. - - Bestimmung des Stickstoffes in der Milch 10, 77. Kopp, E., Prüfung des Olivenöls Linthicum, Darstellung von Monobromcamphor 11, 546. Kopylow, N., Bestandtheile der Lloyd, Substanz in Xanthoxylum 11, 271. fraxineum 10, 89.

10, 92. Maumené, Alkoholometrie 10, 550. Lockhart, Ginseng Untersuch. der Lösecke, A. v., Brunnenwässer des Herzogthums Meiningen 11, 1. - Untersuchung von Nahrungsmitteln 10, 415. Löwenthal, J., Nachweis der Salzsäure neben Chlorür 10, 66. Löwy, J., Bestimmung des Wismuthes 11, 407. Loiseau, Raffinose 11, 186. Lombroso und Dupré, Gift im verdorbenen Mais 10, 569. Longuinine und Berthelot, Constitution der Phosphate 276. 10, Lupton und Harcourt, Gewinnung von Stickstoff 11, 453. Lyle, Sassafras als Gegengift 10, 472. Lynn, J., Methode der Morphiumbestimmung 11, 566.

M.

Magnier de la Source, Fehler beim Eindampfen von Extracten 10, 77. Maisch, M., Fucusarten 11, 364. – medicinische Anwendung von Teucrium 11, 362. Tannin in Rad. Gentianae 10, 89. Maly, alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 11, 469. R., Sulfoharnstoff und Metallsalze 10, 568. Mankiewicz, G., Bereitung von Liq. ferri acetici 10, 510. Marquart, P., Färbung des Schwefelkohlenstoffs 10, 250. Marquardt, Oel von Iris versicolor 11, 361. Martenson, J., Anwendung von salicylsaur. Ammoniak 10, 93. Martenson, J., Ferr. phosphor. cum Natro citric. 11, 282. Martin, St., Taynia 10, 370. Marvin, T. H., Spectra durch Sauerwasserstofflamme 10, 169. Masson, Petroleum zu Lösungen 11, 276. und Tincturen Mattisson, künstlicher Tolubal-10, 371.

– E. J., Schwefelsäure in der Hitze 10, 249. Mazurowska, M., Schwefelsäureäther 10, 363, Meer, E. ter, Dinitroverbindungen der Fettreihe 10, 81. Mehu, Darstellung von Schwefeleisen 11, 458. Darstellung von krystallisirtem Schwefelquecksilber 11, 465. Melnikoff und Hémilian, alkoholische Gährung 11, 83. Melsens, Zersetzung von Jodkalium und chlorsaurem Kali 10, 472. Mendeleef, D., zur Entdeckung des Gallium 10, 258. Mermet und Delachanal, der **Probirstein** 10, 462. Merrick, niedrige Temperatur einer Flamme 10, 164. Merz, V. und F. Krafft, Chlorirung von Kohlenwasserstoffen 10, 81. Messel und Squire, wasserfreie Schwefelsäure 11, 344. Meusel, Einfluss der Bacterien bei Fäulniss 10, 279. Meyer, V. und M. Lecco, Pro-10, 358. pylnitrolsäure Michael, A., Chloralhydrat und Kaliumsulfhydrat 11, 177. - — u. Th. H. Norton, Trijod-11, 183. resorcin Michaelis, A., aromatische Arsen-11, 169. verbindungen - und Benzinger, Wirkung des Natronkalks auf Phosphenylsäure und Nitrophosphenylsäure 10, 86. Michler, M. und Ch. Dupertuis, Ketone aus Dimethylanilin 11, 182. - W., Synthese organischer Säu-10, 80. Mignon und Bonart, Abkühlung 10, 166. der Luft Miller, gepresste Kräuter 10, 473. - J. H., subcutane Anwendung des Ergotins 10, 372. — Verfälschung von Rosenöl 10, 380.

10, 371, flüssigen Styrax Millot, Rückgehen der Superphosphate 10, 276. Miquel, P., Sulfocyansilicium 11, 474. 10, 184. Mitchell, C. L. Aloïn - — Bereitung von Quecksilberjodid und Oxyd 10, 185. concentrirte Lösung der Sali-11, 351. cylsäure Monnel, Bestimmung des Alkohols 11, 476. Montholon, De und Naudin. Verhalten einiger Salze 11, 265. Moride, E., Algenkohle 10, 251. Morin und Girard, Schwefelkiese in Frankreich 10, 466. Müller, A., Luftheiznng und Kohlenoxydvergiftung 11, 289, - C. G., Bestimmung des specif. Gew. der Gase 11, 78. Muntz, Irrungen am Polarimeter 10, 268. Musculus, Ferment des Harnstoffs 10, 567. Mutter, Prüfung des Copaivabal-11, 273. Mylius, E., künstliches Senföl 10, 207. 11, 306.

N.

Montholon, Naudin und De Verhalten einiger Salze 11, 265. Nessler, D. J., Aufbewahrung und Darstellung der Medicinalweine 10, 236. Neubauer, C., Salicylsäure gegen Gährung 10, 561. Nilson, L F., Platonitrite 11, 168. - - Schwefelverbindungen des Arsens 10, 460. 11. 466. Norton, Th. H. u. A. Michael, Trijodresorcin 11, 183.

0.

Ogston, Gebrauch der Haarfärbung 10, 234. Oppenheim, A. und H. Precht, äther 10, 358,

Miller, W. v., Bestandtheile des Ostwaldt, H., chemische Massenwirkung des Wassers 10, 173. Otto, R. und H., Backunts, Aethernitrile 11, 174. - R. und R. Schiller, Thiobenzoësäurephenyläther 11, 184.

P.

Palmer, A. N., Bestimmung des 11, 565. Chinins Parrish, Cl., Zersetzung von Syr. Ferr. jodat. 10, 471. Pasteur und Fremy, Ansichten über Gährung 10, 551. Patrouillard, Verhalten unterphosphorigsaurer Salze 11, 455. Paul, Maté 11, 368. Pavesi, Santonin - Natron - Albumi-10, 94. Pawell und Payne, Blausäure u. Calomel 10, 71. Payne und Pawell, Blausäure u. Calomel 10, 71. Pellens, A., Wasser zu Otterndorf 10, 551. Pellet und Champion, Bestimmung des Phosphors 11, 469. - — Titrirung des Arsens 11, 380. Peltz, A., Nicotin im indischen Hanf 11, 189. - — Zusammensetzung von La-11, 282. kritzen Pettersson, O. u. G. Ekmann, Atomgew. des Selens 11, 345. Pfeifer, E., Bischotit 11, 296. Phillipp, J., Zusammensetzung des Ultramarin 10, 259. Phipson, Braunsteinanalyse 11, 550. Pierre, J., Begleiter des Aethyl-10, 273. alkohols Verwendung von Mahonia. ilicifolia 10, 91. Polacci, Nachweis der Jodate durch Phosphor 10, 67. Port, Kohlensäuregehalt der Grund-10, 186 Porter, A., Bestandtheile von Sium latifolium 11, 357 Portes, Asparagin in den Mandelr Wirkung der Wärme auf Essig- - und Ruyssen, Bestimmung den Ameisensäure

Pott, R., Kritik über Maly's Jah-Riban, Ueberführung des Camphors resbericht der Thierchemie 10, 95. Power, Reagenz auf Traubenzucker 11, 567. Precht, H. und A. Oppenheim, Wirkung der Wärme auf Essig-10, 358. Prestat, Ersatz für Canthariden 10, 378. Prunier, Quercit 11, 179. Puchot, Verhinderung der Jodstärkereaction 11, 376 Pusch, Th., Darstellung v. citrons. Natron - Kali 11, 47. - Stassfurter Nebenproducte u. Abfälle 10, 302.

R.

Racher, aromatische Wässer 10, 379. Radominski, künstliche Darst. des Monazits und Xenotims 10, 467. Radziszewski, Br., Phenylbutyl 10, 88. Rammelsberg, C., Zusammensetzung phosphorigsaurer Salze 11, 455. Redwood, Bestimmung d. Schmelzpunktes der Fette 10, 364. Reese, J., Schmelzen des Eisens durch Reibung 11, 265. Reichardt, E, Anzeige v. Gmelin's Handbuch 10, 381. 11, 478. Bestimmung des Glycerins im Wein 10, 408. - — die aromatische Reihe 10, 1. - Pectinkörper 10, 116. - Untersuchung der Biere 11, 522. Wein Untersuchungen 11, 142. - verfälschte Butter 10, 339. Zusammensetzung deutscher Münzen 11, 48. Remsen, Ira, Darstellung von Phosphoroxychlorid 11, 456. Renard, Wirkung von electrolytischem Sauerstoff auf Glycerin 10, 361. Rennard, Bereitung der Salicylsäurewatte

in Camphen Riche und Bardy, Nachweis des 10, 273. Aethylalkohols Rimbach, E., Kritik von A. Gautier, La sophistication des 10, 476. vins Römer, H. und E. Schunk, isomere Säure des Alizarins 10, 82. Rogers, Bestandtheile von Sium latifolium 11, 856. Rosenstiehl, A., Isomere Rosani-11, 547. 11, 546. - — Nitroalizarin Rossbach, W., Anilid des Milchzuckers 11, 181. Rother, R., Bestandtheile des Insectenpulvers 11, 348. - Darstellung von Eisenjodid 11, 458. – flüssiger Storax zu Salben 10, 372. Rullmann, W., Untersuchung von 10, 150. Wasser aus Fulda Ruyssen und Portes, Bestimmung der Ameisensäure 11, 563.

s.

Salkowski, E., Verhalten von Schwefelverbindungen im Thierkörper 11, 88. Salleron, Alkoholometer 10, 549. Saunders, C., Chloralhydrat und Camphor 11, 175. Scheffer, Verhalten des Pankrea-10, 566. Scheurer-Kestner, Schwefelsäurefabrikation 11, 344. - Wirkung der Schwefelsäure auf Platin 10, 456. Schiff, H., Schwefelkohlenstoff zur Conservirung 10, 282. Schiller, R. und R. Otto, Thiobenzoësäurephenyläther 11, 184. Schlösing, Ammoniak im Regen-11, 270. wasser Schmidt, E., Allylsenföl 11, 39. – -- Bestandtheile der Cubeben 11, 34. 11, 281. | - Bromoform 11, 41. THE RESIDENCE OF THE PROPERTY OF THE PROPERTY

Schmidt, E., Brom- und chlor-|Stöder, W., Calcar. phosphorica wasserstoffsaures Morphin 11, 42. - Veratrin 10, 511. Schmöger, M., Isoäpfelsäure 10, 360. Schneider, C., Aräometer 10, 29. Schnetzler, Vorkommen der Bac-10, 278. Schobig, O., Reinigung des Wasserstoffes 11, 268. Schulze, C., Anzeige von: Beiträge zur Patentfrage 11, 96. - E., Ventilation 11, 21. Schunk, E. und H. Römer, isomere Säure des Alizarins 10, 82. Schwarzenbach, Bildung von 10, 180. Chloroform Schweitzer, schwefelsaures Ammoniak 11, 456. - P., Analyse von Gneiss 11, 553. Scolosuboff, Aufnahme des Arsens in dem Körper 11, 404. Senhofer, C. und L. Barth, Dibenzamid 10, 84. Sérmant, Verhalten des Zinks in Dampfkesseln Shuttleworth, E. B., benzoësaures Lithion 11, 538. Siemens, Apparat zur Destillation 10, 187. Silva, R. D., Reactionen der Jodwasserstoffsäure 10, 177. Darstellung Smith, Watson, condensirter Kohlenwasserstoffe 10, 81. Sössner, W., Wirkung des fünffach. Chlorantimons auf organische Substanzen 10, 78. Spring, W., spec. Wärme von Metalllegirungen 10, 165. Squire, Glycerin und salpetersaur. Wismuth 11, 272. - und Messel, wasserfreie Schwefelsäure 11, 344. Stein, S., Waagebalken aus Bergkrystall 11, 79. Stillwell, Vanadhaltige Erze

11, 416. Störkmann, C., Behandeln der Schmelzmasse der Silicate 11, 375. Struve, H., neuer Körper mit Blutspectrum 10, 569. O. und A. Ladenberg, Valenz des Stickstoffes 11, 451. Sulzer, Erkennung der Weinfarbstoffe 10, 272.

т.

Tellier, Darstellung des Methyläthers 10, 57. Terreil, Darstellung reiner Nickelsalze 11, 459. specifische Wärme 11, 266. A., Glührückstand von Ferrocyankalium 10, 354. 455. Thibon, Olivenrinde als Fiebermittel, Oliverin 11, 283. Thompson, W. S., bromwasserstoffsaures Chinin zu Injectionen 11, 280. Thomsen, J., Goldpräparate 10, 266. 10, 570. Thresh, Lösung der Salicylsäure 11, 354. — Reinigung der Salicylsäure 10, 76. Thürach, Beimengungen des Molybdänglanzes 11, 551. Darstellung von reinem Wis-11, 459. Tiemann, F., Coniferyl- und Vanillinreihe 10, 365. Tiemann, F. u. W. Haarmann, Vanille 11, 359. Tissandier, Krystalle aus meteorischem Wasser 10, 173. Tisserand, Rahmabscheidung durch Kälte 10, 475. Tollens, B., Vorlesungsversuche 11, 266. Traube, Reine Hefe 11, 81. Trébault, neuer Indicator für Säuren und Alkalien 10, 65. Trojanowski, P., Abhandlung 11, 553. über den Cacao 10, 30.

Troost und Hautefeuille, Lö-| Vulpius, G., das Radiometer sung der Gase im Eisen 10, 322. 10, 263, W. Siliciumverbindungen 10, 255. Trout, W., practische Notizen Wallach, O. und Th. Heymer, 11, 349. Synthese des Chlorals 10, 183. Walz, J., Vanadin in Magneteisen-11, 552. U. stein Wanklin, Bestimmung der Magnesia im Wasser 10, 70. Ungewitter, E., Schilder und Warington, Citronensäure hin-dert die Fällung von Eisen Standgefässe 10, 154. Eisen Urbain und Gautier, Zersetzung u. s. w. 10, 265. der Bicarbonate 11, 270. Watzin, A., Eisschwimmer 10, 271. V. Wayne, Bestandtheile von Bucco 10, 370. Weber, J. le Roy, Atropinge-Vidau, Cuprocyanverbindungen halt des Belladonnaextractes 10, 354. Viedt, Gold- und Silbertinten 10, 91. 10, 373. — R., 8º 0º 10, 249. Wells, Löslichkeit von Jod- und 11, 94. Vieth, P., Naphthoësäure Bromammonium in Aether 10, 83. – – β-Naphthoësäure 11, 454. Vigier, P., Kürbissaamen gegen Bandwurm Werner, H., Bemerkungen über 11, 272. 10, 137. - Phosphorzink als Medicin Aräometer 10, 372. - — Rheum palmatum 11, 116. Villiers, Chlormargarinsäure Verfälschung von Honig 11, 246. 11, 181. Weselsky, P. und R. Bene-- Isomeren des Rohrzuckers 11, 178. Verhalten des Glycyrredict, — Melezitose 11, 179. tins 11, 545. Völckel, Carvol 10, 369. Westphal, G., Aräometer in spe-- Raiz del Indico cifischen Gewichts - Waagen 10, 93. 10, 332, Vogel, A., Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers 10, 265. Wiffen, Th., Quinetum 10, 380. Wilder, H. M., Darstellung der – Machweis der Salpetersäure im Wasser Salben 10, 471. 10, 68. Winter, F., Mineralwasser von Vohl, H., Eierconserven 10, 277. - Milchsäure aus Inosit Gerolstein 11, 550. Wittmann, K., Vorkommen von 10, 360. Bires-Euryangium Sumbul 11, 568. Mineralquelle born 10, 468, Wittstein, C. G., Anzeige von G. Krause, Apothekerzeitung - Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen 10, 78. 10, 288. Vrij, de, Quantitative Bestimmung — Reaction auf salpetrige Säure des Chinins 10, 72. 10, 69. Vulpius, G., Kritik über De-Wöhler, des Palla-Verhalten lingshausen, rationelle Fordiums in der Alkoholflamme

10, 191.

- Schelenz, H. E., Pharmacognostische Karte zur Pharmacopoea Germanica. 1876. 1 M. 50 S.
- Sommaruga, Dr. Hugo Freiherr von, Die Städtereinigungs-Systeme, in ihrer land- und volkswirthschaftlichen Bedeutung. 1874. X, 180 S. 8. 3 %
- Weber, J. U., Uebersicht der Halleschen Waisenhaus-Arzneien nach ihren allgemeinen Wirkungen. 1857. 7 Bog. kl. 8. cart. 75 §.
- Wolff, Dr. Reinhold, Landwirth. Der Brand des Getreides, seine Ursachen und seine Verhütung. Eine pflanzenphysiologische Untersuchung in allgemein verständlicher Form. Mit fünf Steindrucktafeln. 1874. 38 S. gr. 8. 1 % 50 &

Zusammenstellung

der vom

Directorium des deutschen Apotheker-Vereins

publicirten Bekanntmachungen

und der

amtlichen Verordnungen und Erlasse*).

Nr. 8.

August.

1877.

I. Bekanntmachungen des Directoriums.

Vorstellung des Directoriums, betreffend die Einsetzung einer Pharmacopoe-Commission.

Durch die Pharmacopoea Germanica, welche am 1. November 1872 an die Stelle der bis dahin in den einzelnen Bundesstaaten geltenden Pharmacopöen trat, wurde einem tief gefühlten Bedürfnisse abgeholfen und das Erscheinen dieses Buches in allen betheiligten Kreisen mit Freude begrüsst. Die grossen Vorzüge, welche die deutsche Pharmacopoe besitzt, werden, nachdem nun fast fünf Jahre danach gearbeitet worden, überall anerkannt; aber es sind durch die Praxis Mängel und Irrthümer aufgedeckt, deren Beseitigung sehr wünschenswerth sein muss. Ueberdies ist der Arzneischatz seit dem Erscheinen der Pharmacopoea mit einer nicht unbedeutenden Anzahl neuer Mittel bereichert, für deren Bereitung und Prüfung gesetzliche Vorschriften noch nicht bestehen, deren Feststellung nicht allein für den Apotheker, sondern mehr noch für den Arzt und besonders im Interesse des Publikums sehr zu wünschen ist. Dieser Gegenstand wurde auch in der im September v. J. zu Stuttgart abgehaltenen Generalversammlung des deutschen Apothekervereins eingehend besprochen

^{*)} Entnommen aus der Bunzlauer pharmaceut. Zeitung

und fanden die Wünsche der Versammlung ihren Ausdruck in dem Beschluss: "dahin zu wirken, dass eine besondere ständige Commission ins Leben gerufen werde, deren Aufgabe es sein würde, einerseits neuen durch Versuche bewährten Arzneimitteln ihren festen, legalen Platz in der Pharmacopoea anzuweisen, ihre Eigenschaften, die Kennzeichen ihrer Güte und Verunreinigungen zu ermitteln oder für ihre Bereitung bestimmte Vorschriften vorzuschlagen, andererseits die Pharmacopoea selbst einer fortdauernden Revision zu unterziehen, nachgewiesene Irrthümer zu berichtigen, Mängel und Zweifel zu beseitigen und andere Verbesserungen, die etwa als wiinschenswerth sich herausgestellt haben beantragen."

Eine solche, zweckmässig aus Aerzten, Chemikern, Pharmacognosten und Apothekern zusammengesetzte und vielleicht mit dem Reichsgesundheitsamte in Verbindung zu bringende Commission, für welche die Bezeichnung "Pharmacopoe-Commission" vorgeschlagen ist, würde gleichsam das Centralorgan für die gesammte Thätigkeit auf diesem Gebiete der öffentlichen Gesundheitspflege sein und die Adresse, an welche der Einzelne seine in der Praxis gemachten Erfahrungen und Vorschläge zu richten hätte. Eine derartige Commission würde ohne Zweifel für ihre Thätigkeit schon jetzt ein mehr als genügendes Material vorfinden und aus dem Grunde eine baldige Einsetzung derselben sehr erwünscht sein.

Mit der Bitte, hohes Reichskanzleramt wolle diesen Gegenstand einer geneigten Erwägung unterziehen, verharrt ehrfurchtsvoll unterthänigst gehorsamstes

Directorium des deutschen Apothekervereins.

Wolfrum, Apotheker in Augsburg, Vorsitzender. Wimmel, Apotheker in Hamburg, Schriftführer.

II. Amtliche Verordnungen und Erlasse. Deutsches Reich.

Gesetzgebung.

Patentgesetz. Vom 25. Mai 1877.

Erster Abschnitt. (Patentrecht.)

- § 1. Patente werden ertheilt für neue Erfindungen, welche eine gewerbliche Verwerthung gestatten. Ausgenommen sind: 1) Erfindungen, deren Verwerthung den Gesetzen oder guten Sitten zuwiderlaufen würde; 2) Erfindungen von Nahrungs-, Genuss- und Arzneimitteln, sowie von Stoffen, welche auf chemischem Wege hergestellt werden, soweit die Erfindungen nicht ein bestimmtes Verfahren zur Herstellung der Gegenstände betreffen.
- § 2. Eine Erfindung gilt nicht als neu, wenn sie zur Zeit der auf Grund dieses Gesetzes erfolgten Anmeldung in öffentlichen Druckschriften bereits derart beschrieben oder im Inlande bereits so offenkundig benutzt ist, dass danach die Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint.
- § 3. Auf die Ertheilung des Patentes hat Derjenige Anspruch, welcher die Erfindung zuerst nach Maassgabe dieses Gesetzes angemeldet hat. Ein Anspruch des Patentsuchers auf Ertheilung des Patentes findet nicht statt, wenn der wesentliche Inhalt seiner Anmeldung den Beschreibungen, Zeichnungen, Modellen, Geräthschaften oder Einrichtungen eines Anderen oder einem von diesem angewendeten Verfahren ohne Einwilligung desselben entnommen, und von dem Letzteren aus diesem Grunde Einspruch erhoben ist.
- § 4. Das Patent hat die Wirkung, dass Niemand befugt ist, ohne Erlaubniss des Patentinhabers den Gegenstand der Erfindung gewerbsmässig herzustellen, in Verkehr zu bringen oder feil zu halten. Bildet ein Verfahren, eine Maschine oder eine sonstige Betriebsvorrichtung, ein Werkzeug oder ein sonstiges Arbeitsgeräth den Gegenstand der Erfindung, so hat das Patent ausserdem die Wirkung, dass Niemand befugt

ist, ohne Erlaubniss des Patentinhabers das Verfahren anzuwenden oder den Gegenstand der Erfindung zu gebrauchen.

- Die Wirkung des Patentes tritt gegen Denjenigen nicht ein, welcher bereits zur Zeit der Anmeldung des Patentinhabers im Inlande die Erfindung in Benutzung genommen oder die zur Benutzung erforderlichen Veranstaltungen getroffen hatte. Die Wirkung des Patentes tritt ferner insoweit nicht ein, als die Erfindung nach Bestimmung des Reichskanzlers für das Heer oder für die Flotte oder sonst im Interesse der öffentlichen Wohlfahrt benutzt werden soll. Doch hat der Patentinhaber in diesem Falle gegenüber dem Reich oder dem Staat, welcher seinem besonderen Interesse die Beschränkung des Patentes beantragt hat, Anspruch auf angemessene Vergütung, welche in Ermangelung einer Verständigung im Rechtswege festgesetzt wird. Auf Einrichtungen an Fahrzeugen, welche nur vorübergehend in das Inland gelangen, erstreckt sich die Wirkung des Patentes nicht.
- § 6. Der Anspruch auf Ertheilung des Patentes und das Recht aus dem Patente gehen auf den Erben über. Der Anspruch und das Recht können beschränkt oder unbeschränkt durch Vertrag oder durch Verfügung von Todeswegen auf Andere übertragen werden.
- § 7. Die Dauer des Patents ist fünfzehn Jahre; der Lauf dieser Zeit beginnt mit dem auf die Anmeldung der Erfindung folgenden Tage. Bezweckt eine Erfindung die Verbesserung einer anderen, zu Gunsten des Patentsuchers durch ein Patent geschützten Erfindung, so kann dieser die Ertheilung eines Zusatzpatentes nachsuchen, welches mit dem Patente für die ältere Erfindung sein Ende erreicht.
- § 8. Für jedes Patent ist bei der Ertheilung eine Gebühr von 30 M. zu entrichten. Mit Ausnahme der Zusatzpatente (§ 7) ist ausserdem für jedes Patent mit Beginn des zweiten und jeden folgenden Jahres der Dauer eine Gebühr zu entrichten, welche das erste Mal 50 M. beträgt, und weiterhin jedes Jahr um 50 M. steigt. Einem Patentinhaber, welcher seine Bedürftigkeit nachweist, können die Gebühren für das erste und zweite Jahr der Dauer des Patentes bis zum

dritten Jahre gestundet und, wenn das Patent im dritten Jahre erlischt, erlassen werden.

- § 9. Das Patent erlischt, wenn der Patentinhaber auf dasselbe verzichtet, oder wenn die Gebühren nicht spätestens drei Monate nach der Fälligkeit gezahlt werden.
- § 10. Das Patent wird für nichtig erklärt, wenn sich ergiebt: 1) dass die Erfindung nach §§ 1 u. 2 nicht patentfähig war, 2) dass der wesentliche Inhalt der Anmeldung den Beschreibungen, Zeichnungen, Modellen, Geräthschaften oder Einrichtungen eines Anderen oder einem von diesem angewendeten Verfahren ohne Einwilligung desselben entnommen war.
- § 11. Das Patent kann nach Ablauf von drei Jahren zurückgenommen werden: 1) wenn der Patentinhaber es unterlässt, im Inlande die Erfindung in angemessenem Umfange zur Ausführung zu bringen, oder doch Alles zu thun, was erforderlich ist, um diese Ausführung zu sichern; 2) wenn im öffentlichen Interesse die Ertheilung der Erlaubniss zur Benutzung der Erfindung an Andere geboten erscheint, der Patentinhaber aber gleichwohl sich weigert, diese Erlaubniss gegen angemessene Vergütung und genügende Sicherstellung zu ertheilen.
- § 12. Wer nicht im Inlande wohnt, kann den Anspruch auf die Ertheilung eines Patentes und die Rechte aus dem letzteren nur geltend machen, wenn er im Inlande einen Vertreter bestellt hat. Der letztere ist zur Vertretung in dem nach Maassgabe dieses Gesetzes stattfindenden Verfahren, sowie in den das Patent betreffenden bürgerlichen Rechtsstreitigkeiten befugt. Für die in solchen Rechtsstreitigkeiten gegen den Patentinhaber anzustellenden Klagen ist das Gericht zuständig, in dessen Bezirk der Vertreter seinen Wohnsitz hat, in Ermangelung eines solchen das Gericht, in dessen Bezirk das Patentamt seinen Sitz hat.

Zweiter Abschnitt. (Patentamt.)

§ 13. Die Ertheilung, die Erklärung der Nichtigkeit und die Zurücknahme der Patente erfolgt durch das Patentamt. Das Patentamt hat seinen Sitz in Berlin. Es besteht aus mindestens drei ständigen Mitgliedern, einschliesslich des Vorsitzenden und aus nicht ständigen Mitgliedern. Die Mitglieder werden vom Kaiser, die übrigen Beamten vom Reichs-Die Ernennung der ständigen Mitglieder kanzler ernannt. erfolgt auf Vorschlag des Bundesraths, und zwar, wenn sie im Reichs- oder Staatsdienste ein Amt bekleiden, auf die Dauer dieses Amtes, anderenfalls auf Lebenszeit; die Ernennung der nicht ständigen Mitglieder erfolgt auf fünf Jahre. den ständigen Mitgliedern müssen mindestens drei die Befähigung zum Richteramte oder zum höheren Verwaltungsdienste besitzen, die nicht ständigen Mitglieder müssen in einem Zweige der Technik sachverständig sein. Auf die nicht ständigen Mitglieder finden die Bestimmungen in § 16 des Gesetzes, betreffend die Rechtsverhältnisse der Reichsbeamten, vom 31. März 1873 keine Anwendung.

- § 14. Das Patentamt besteht aus mehreren Abtheilungen. Dieselben werden im voraus auf mindestens ein Jahr gebildet. Ein Mitglied kann mehreren Abtheilungen angehören. Beschlussfähigkeit der Abtheilungen ist, wenn es sich um die Ertheilung eines Patentes handelt, durch die Anwesenheit von mindestens drei Mitgliedern bedingt, unter welchen sich zwei nicht ständige Mitglieder befinden müssen. Für die Entscheidungen über die Erklärung der Nichtigkeit und über die Zurücknahme von Patenten wird eine besondere Abtheilung Die Entscheidungen derselben erfolgen in der Besetzung von zwei Mitgliedern, einschliesslich des Vorsitzenden, welche die Befähigung zum Richteramte oder zum höheren Verwaltungsdienste besitzen, und drei sonstigen Mitgliedern. Zu anderen Beschlüssen genügt die Anwesenheit von drei Die Bestimmungen der Civilprocess-Ordnung Mitgliedern. über Ausschliessung und Ablehnung der Gerichtspersonen finden entsprechende Anwendung. Zu den Berathungen können Sachverständige, welche nicht Mitglieder sind, zugezogen werden; dieselben dürfen an den Abstimmungen nicht theilnehmen.
- § 15. Die Beschlüsse und die Entscheidungen der Abtheilungen erfolgen im Namen des Patentamtes; sie sind mit

Gründen zu versehen, schriftlich auszufertigen und allen Betheiligten von Amtswegen zuzustellen. Zustellungen, welche den Lauf von Fristen bedingen, erfolgen durch die Post mittels eingeschriebenen Briefes gegen Empfangschein. Kann eine Zustellung im Inlande nicht erfolgen, so wird sie von den damit beauftragten Beamten des Patentamtes durch Aufgabe zur Post nach Maassgabe der §§ 161, 175 der Civilprocess-Ordnung bewirkt. Gegen die Beschlüsse des Patentamtes findet die Beschwerde statt.

- § 16. Wird der Beschluss einer Abtheilung des Patentamtes im Wege der Beschwerde angefochten, so erfolgt die Beschlussfassung über diese Beschwerde durch eine andere Abtheilung oder durch mehrere Abtheilungen gemeinsam. An der Beschlussfassung darf kein Mitglied theilnehmen, welches bei dem angefochtenen Beschlusse mitgewirkt hat.
- § 17. Die Bildung der Abtheilungen, die Bestimmung ihres Geschästskreises, die Formen des Versahrens und der Geschästsgang des Patentamtes werden, insoweit dieses Gesetz nicht Bestimmungen darüber trifft, durch kaiserliche Verordnung unter Zustimmung des Bundesrathes geregelt.
- § 18. Das Patentamt ist verpflichtet, auf Ersuchen der Gerichte über Fragen, welche Patente betreffen, Gutachten abzugeben. Im Uebrigen ist dasselbe nicht befugt, ohne Genehmigung des Reichskanzlers ausserhalb seines gesetzlichen Geschäftskreises Beschlüsse zu fassen oder Gutachten abzugeben.
- § 19. Bei dem Patentamte wird eine Rolle geführt, welche den Gegenstand und die Dauer der ertheilten Patente, sowie den Namen und Wohnort der Patentinhaber und ihrer bei Anmeldung der Erfindung etwa bestellten Vertreter angiebt. Der Anfang, der Ablauf, das Erlöschen, die Erklärung der Nichtigkeit und die Zurücknahme der Patente sind, unter gleichzeitiger Bekanntmachung durch den Reichs-Anzeiger, in der Rolle zu vermerken. Tritt in der Person des Patentinhabers oder seines Vertreters eine Aenderung ein, so wird dieselbe, wenn sie in beweisender Form zur Kenntniss des Patentamtes gelangt ist, ebenfalls in der Rolle vermerkt und

durch den Reichs-Anzeiger veröffentlicht. So lange dieses nicht geschehen ist, bleiben der frühere Patentinhaber und sein früherer Vertreter nach Maassgabe dieses Gesetzes berechtigt und verpflichtet. Die Einsicht der Rolle, der Beschreibungen, Zeichnungen, Modelle und Probestücke, auf Grund deren die Ertheilung der Patente erfolgt ist, steht, soweit es sich nicht um ein im Namen der Reichsverwaltung für die Zwecke des Heeres oder der Flotte genommenes Patent handelt, Jedermann frei. Das Patentamt veröffentlicht die Beschreibungen und Zeichnungen, soweit deren Einsicht Jedermann freisteht, in ihren wesentlichen Theilen durch ein amtliches Blatt. In dasselbe sind auch die Bekanntmachungen aufzunehmen, welche durch den Reichs-Anzeiger nach Maassgabe dieses Gesetzes erfolgen müssen.

Dritter Abschnitt. (Verfahren in Patentsachen.)

- Die Anmeldung einer Erfindung behufs Ertheilung eines Patentes geschieht schriftlich bei dem Patentamte. jede Erfindung ist eine besondere Anmeldung erforderlich. Die Anmeldung muss den Antrag auf Ertheilung des Patentes erhalten und in dem Antrage den Gegenstand, welcher durch das Patent geschützt werden soll, genau bezeichnen. In einer Anlage ist die Erfindung dergestalt zu beschreiben, dass danach Benutzung derselben durch andere Sachverständige möglich erscheint. Auch sind die erforderlichen Zeichnungen, bildlichen Darstellungen, Modelle und Probestücke beizufügen. Das Patentamt erlässt Bestimmungen über die sonstigen Erfordernisse der Anmeldung. Bis zu der Bekanntmachung der Anmeldung sind Abänderungen der darin enthaltenen Angaben zulässig. Gleichzeitig mit der Anmeldung sind für die Kosten des Verfahrens 20 Mark zu zahlen.
- § 21. Ist durch die Anmeldung den vorgeschriebenen Anforderungen nicht genügt, so verlangt das Patentamt von dem Patentsucher unter Bezeichnung der Mängel deren Beseitigung innerhalb einer bestimmten Frist. Wird dieser Aufforderung innerhalb der Frist nicht genügt, so ist die Anmeldung zurückzuweisen.

- § 22. Erachtet das Patentamt die Anmeldung für gehörig erfolgt und die Ertheilung eines Patentes nicht für ausgeschlossen, so verfügt es die Bekanntmachung der Anmeldung. Mit der Bekanntmachung treten für den Gegenstand der Anmeldung zu Gunsten des Patentsuchers einstweilig die gesetzlichen Wirkungen des Patentes ein (§§ 4, 5). Ist das Patentamt der Ansicht, dass eine nach §§ 1 und 2 patentfähige Erfindung nicht vorliegt, so weist es die Anmeldung zurück.
- § 23. Die Bekanntmachung der Anmeldung geschieht in der Weise, dass der Name des Patentsuchers und der wesentliche Inhalt des in seiner Anmeldung enthaltenen Antrages durch den "Reichs-Anzeiger" einmal veröffentlicht wird. Gleichzeitig ist die Anmeldung mit sämmtlichen Beilagen bei dem Patentamte zur Einsicht für Jedermann auszulegen. Mit der Veröffentlichung ist die Anzeige zu verbinden, dass der Gegenstand der Anmeldung einstweilen gegen unbefugte Benutzung geschützt sei. Handelt es sich um ein im Namen der Reichsverwaltung für die Zwecke des Heeres oder der Flotte nachgesuchtes Patent, so unterbleibt die Auslegung der Anmeldung und ihrer Beilagen.
- § 24. Nach Ablauf von acht Wochen, seit dem Tage der Veröffentlichung (§ 23) hat das Patentamt über die Ertheilung des Patentes Beschluss zu fassen. Bis dahin kann gegen die Ertheilung bei dem Patentamte Einspruch erhoben werden. Der Einspruch muss schriftlich erfolgen und mit Gründen versehen sein. Er kann nur auf die Behauptung, dass die Erfindung nicht neu sei oder dass die Voraussetzung des § 3 Absatz 2 vorliege, gestützt werden. Vor der Beschlussfassung kann das Patentamt die Ladung und Anhörung der Betheiligten, sowie die Begutachtung des Antrages durch geeignete, in einem Zweige der Technik sachverständige Personen und sonstige zur Aufklärung der Sache erforderliche Ermittelungen anordnen.
- § 25. Gegen den Beschluss, durch welchen die Anmeldung zurückgewiesen wird, kann der Patentsucher, und gegen den Beschluss, durch welchen über die Ertheilung des Patentes

entschieden wird, der Patentsucher oder der Einsprechende binnen vier Wochen nach der Zustellung Beschwerde einlegen. Mit der Einlegung der Beschwerde sind für die Kosten des Beschwerdeverfahrens 20 M. zu zahlen; erfolgt die Zahlung nicht, so gilt die Beschwerde als nicht erhoben. Auf das Verfahren findet § 24 Absatz 2 Anwendung.

- § 26. Ist die Ertheilung des Patentes endgültig beschlossen, so erlässt das Patentamt darüber durch den "Reichs-Anzeiger" eine Bekanntmachung und fertigt demnächst für den Patentinhaber eine Urkunde aus. Wird das Patent versagt, so ist dies ebenfalls bekannt zu machen. Mit der Versagung gelten die Wirkungen des einstweiligen Schutzes als nicht eingetreten.
- § 27. Die Einleitung des Verfahrens wegen Erklärung der Nichtigkeit oder wegen Zurücknahme des Patentes erfolgt nur auf Antrag. Im Falle des § 10 Nr. 2 ist nur der Verletzte zu dem Antrage berechtigt. Der Antrag ist schriftlich an das Patentamt zu richten und hat die Thatsachen anzugeben, auf welche er gestützt wird.
- § 28. Nachdem die Einleitung des Verfahrens verfügt ist, fordert das Patentamt den Patentinhaber unter Mittheilung des Antrages auf, sich über denselben binnen vier Wochen zu erklären. Erklärt der Patentinhaber binnen der Frist sich nicht, so kann ohne Ladung und Anhörung der Betheiligten sofort nach dem Antrage entschieden und bei dieser Entscheidung jede von dem Antragsteller behauptete Thatsache für erwiesen angenommen werden.
- § 29. Widerspricht der Patentinhaber rechtzeitig, oder wird im Falle des § 28 Absatz 2 nicht sofort nach dem Antrage entschieden, so trifft das Patentamt, und zwar im ersten Falle unter Mittheilung des Widerspruchs an den Antragsteller, die zur Aufklärung der Sache erforderlichen Verfügungen. Es kann die Vernehmung von Zeugen und Sachverständigen anordnen. Auf dieselben finden die Vorschriften der Civilprocessordnung entsprechende Anwendung. Die Beweisverhandlungen sind unter Zuziehung eines beeidigten Protocollführers aufzunehmen. Die Entscheidung erfolgt nach

Ladung und Anhörung der Betheiligten. Wird die Zurücknahme des Patentes auf Grund des § 11 Nr. 2 beantragt, so muss der diesem Antrage entsprechenden Entscheidung eine Androhung der Zurücknahme unter Angabe von Gründen und unter Festsetzung einer angemessenen Frist vorausgehen.

- § 30. In der Entscheidung (§§ 28, 29) hat das Patentamt nach freiem Ermessen zu bestimmen, zu welchem Antheile die Kosten des Verfahrens den Betheiligten zur Last fallen.
- § 31. Die Gerichte sind verpflichtet, dem Patentamte Rechtshülfe zu leisten. Die Festsetzung einer Strafe gegen Zeugen und Sachverständige, welche nicht erscheinen oder ihre Aussage oder deren Beeidigung verweigern, sowie die Vorführung eines nicht erschienenen Zeugen, erfolgt auf Ersuchen durch die Gerichte.
- § 32. Gegen die Entscheidungen des Patentamtes (§§ 28, 29) ist die Berufung zulässig. Die Berufung geht an das Reichs-Ober-Handelsgericht. Sie ist binnen sechs Wochen nach der Zustellung bei dem Patentamte schriftlich anzumelden und zu begründen. Durch das Urtheil des Gerichtshofes ist nach Maassgabe des § 30 auch über die Kosten des Verfahrens zu bestimmen. Im Uebrigen wird das Verfahren vor dem Gerichtshofe durch ein Regulativ bestimmt, welches von dem Gerichtshofe zu entwerfen ist und durch Kaiserliche Verordnung unter Zustimmung des Bundesraths festgestellt wird.
- § 33. In Betreff der Geschäftssprache vor dem Patentamte finden die Bestimmungen des Gerichtsverfassungsgesetzes über die Gerichtssprache entsprechende Anwendung. Eingaben, welche nicht in deutscher Sprache abgefasst sind, werden nicht berücksichtigt.

Vierter Abschnitt. (Strafen und Entschädigung.)

§ 34. Wer wissentlich den Bestimmungen der §§ 4 und 5 zuwider eine Erfindung in Benutzung nimmt, wird mit Geldstrafe bis zu fünftausend Mark oder mit Gefängniss, bis zu Einem Jahre bestraft und ist dem Verletzten zur Entschädigung verpflichtet. Die Strafverfolgung tritt nur auf Antrag ein.

- § 35. Erfolgt die Verurtheilung im Strafverfahren, so ist dem Verletzten die Befugniss zuzusprechen, die Verurtheilung auf Kosten des Verurtheilten öffentlich bekannt zu machen. Die Art der Bekanntmachung, sowie die Frist zu derselben ist im Urtheil zu bestimmen.
- § 36. Statt jeder aus diesem Gesetze entspringenden Entschädigung kann auf Verlangen des Beschädigten neben der Strafe auf eine an ihn zu erlegende Busse bis zum Betrage von zehntausend Mark erkannt werden. Für diese Busse haften die zu derselben Verurtheilten als Gesammtschuldner. Eine erkannte Busse schliesst die Geltendmachung eines weiteren Entschädigungsanspruchs aus.
- § 37. Die im § 12 des Gesetzes, betreffend die Errichtung eines obersten Gerichtshofes für Handelssachen, vom 12. Juni 1869 geregelte Zuständigkeit des Reichs-Ober-Handelsgerichts wird auf diejenigen bürgerlichen Rechtsstreitigkeiten ausgedehnt, in welchem durch die Klage ein Anspruch auf Grund der Bestimmungen dieses Gesetzes geltend gemacht wird.
- § 38. Die Klagen wegen Verletzung des Patentrechts verjähren rücksichtlich jeder einzelnen dieselbe begründenden Handlung in drei Jahren.
- § 39. Darüber, ob ein Schaden entstanden ist und wie hoch sich derselbe beläuft, entscheidet das Gericht unter Würdigung aller Umstände nach freier Ueberzeugung.
- § 40. Mit Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder mit Haft wird bestraft: 1) wer Gegenstände oder deren Verpackung mit einer Bezeichnung versieht, welche geeignet ist, den Irrthum zu erregen, dass die Gegenstände durch ein Patent nach Maassgabe dieses Gesetzes geschützt seien; 2) wer in öffentlichen Anzeigen, auf Aushängeschildern, auf Empfehlungskarten oder in ähnlichen Kundgebungen eine Bezeichnung anwendet, welche geeignet ist, den Irrthum zu erregen, dass die darin erwähnten Gegenstände durch ein Patent nach Maassgabe dieses Gesetzes geschützt seien.

Fünfter Abschnitt. (Uebergangsbestimmungen.)

§ 41. Die auf Grund landesgesetzlicher Bestimmungen zur Zeit bestehenden Patente bleiben nach Maassgabe dieser Bestimmungen bis zu ihrem Ablaufe in Kraft; eine Verlängerung ihrer Dauer ist unzulässig.

- Der Inhaber eines bestehenden Patentes (§ 41) kann für die dadurch geschützte Erfindung die Ertheilung eines Patentes nach Maassgabe dieses Gesetzes beanspruchen. Die Prüfung der Erfindung unterliegt dann dem durch dieses Gesetz vorgeschriebenen Verfahren. Die Ertheilung des Patentes ist zu versagen, wenn vor der Beschlussfassung über die Ertheilung der Inhaber eines anderen, für dieselbe Erfindung bestehenden Patentes (§ 41) die Ertheilung des Patentes beansprucht oder gegen die Ertheilung Einspruch erhebt. Wegen mangelnder Neuheit ist die Ertheilung des Patentes nur dann zu versagen, wenn die Erfindung zur Zeit, als sie im Inlande zuerst einen Schutz erlangte, im Sinne des § 2 Mit der Ertheilung eines Patentes nach nicht mehr neu war. Maassgabe dieses Gesetzes erlöschen die für dieselbe Erfindung bestehenden Patente (§ 41), soweit der Inhaber des neuen Patentes deren Inhaber ist. Soweit dieses nicht der Fall ist, treten die gesetzlichen Wirkungen des neuen Patentes in dem Geltungsbereiche der bestehenden Patente erst mit dem Ablaufe der letzteren ein.
- § 43. Auf die gesetzliche Dauer eines nach Maassgabe des § 42 ertheilten Patentes wird die Zeit in Anrechnung gebracht, während deren die Erfindung nach dem ältesten der bestehenden Patente im Inlande bereits geschützt gewesen ist. Der Patentinhaber ist für die noch übrige Dauer des Patentes zur Zahlung der gesetzlichen Gebühren (§ 8) verpflichtet; der Fälligkeitstag und der Jahresbetrag der Gebühren wird nach dem Zeitpunkte bestimmt, mit welchem die Erfindung im Inlande zuerst einen Schutz erlangt hat.
- § 44. Durch die Ertheilung eines Patentes nach Massgabe des § 42 werden Diejenigen, welche die Erfindung zur Zeit der Anmeldung derselben ohne Verletzung eines Patentrechts bereits in Benutzung genommen oder die zur Benutzung erforderlichen Veranstaltungen getroffen hatten, in dieser Benutzung nicht beschränkt.
 - § 45. Dieses Gesetz tritt mit dem 1. Juli 1877 in Kraft.

Sachsen. Bekanntmachung, betr. Nachträge zur Arzneitaxe.

Zu der durch Verordnung vom 22. November 1876 veröffentlichten neuen Arzneitaxe, sowie zu der durch Verordnung vom 23. November 1876 veröffentlichten neuen thierärztlichen Arzneitaxe ist je ein Nachtrag auf das Jahr 1877 erschienen und an sämmtliche Bezirksärzte beziehentlich Bezirksthierärzte und Apotheker etc. des Landes vertheilt worden. Unter Hinweis auf die Vorschrift in § 1 der gedachten beiden Verordnungen wird solches mit dem Bemerken bekannt gemacht, dass diese Nachträge in der Hofbuchdruckerei von C. C. Meinhold & Söhne hier für 15 Pf. pro Exemplar käuflich zu haben sind.

Dresden, am 8. Juni 1877.

Ministerium des Innern.

Bayern. Bekanntmachung, betr. die Arzneitaxe. Vom 10. Juli 1877.

Unter Bezugnahme auf Absatz III der Allerh. Verordnung vom 10. Decbr. 1875, die Arzneitaxordnung für das Königreich Bayern betr., bestimmt das k. Staatsministerium des Innern mit Rücksicht auf die inzwischen eingetretene aussergewöhnliche Erhöhung der Einkaufspreise des Chinins und des Kalium jodatum nach Einvernahme des k. Obermedicinalausschusses, dass an der Stelle der in der Arzneitaxe bisher festgesetzten Preise für Chinin und dessen Präparate, sowie für Kalium jodatum bis auf Weiteres folgende Taxe in Anwendung zu kommen habe: Chininum 1 Decigr. 15 Pf., Ch. bisulfuric. 1 Decigr. 15 Pf., 1 Gramm 1 M. 30 Pf., Ch. ferrocitric. 1 Gr. 40 Pf., Ch. hydroch. 1 Decigr. 15 Pf., 1 Gr. 1 M. 30 Pf., Ch. sulfuric. 1 Decigr. 15 Pf., 1 Gr. 1 M. 15 Pf., Ch. tannic. 1 Gr. 40 Pf., Ch. valerianic. 1 Decigr. 15 Pf., Kalium jodatum 10 Gr. 85 Pf. Vorstehendes wird hiermit zur Darnachachtung bekannt gegeben.

Schleswig. Bekanntmachung, betr. die Zulassung ausländischer Apothekergehülfen.

Auf Grund desfälligen Erlasses des Herrn Ministers der etc. Medicinal - Angelegenheiten wird unter Aufhebung der Bekanntmachung vom 30. November 1870, betreffend die Annahme dänischer Apothekergehülfen Nachstehendes verfügt: Im hiesigen Regierungsbezirk ist in Zukunft nur solchen Pharmaceuten als Gehülfen zu serviren gestattet, welche die für die Apothekergehülfen des deutschen Reichs vorgeschriebene Prüfung absolvirt haben. Denjenigen Ausländern, welche dieser Prüfung sich unterziehen, erwächst übrigens aus dem Bestehen derselben kein Recht auf die Zulassung zum phareiner preussischen Hochschule maceutischen Studium an beziehungsweise zur pharmaceutischen Staatsprüfung vor einer preussischen Prüfungs - Commission. Denjenigen Personen. welche nach der Bekanntmachung vom 30. November 1870 entweder auf Grund der in ihrer Heimath bestandenen Apothekerprüfung oder auf Grund einer hier bestandenen Nachprüfung als Gehülfen bereits serviren, behalten wir uns vor, das fernere Serviren zu gestatten, ohne dass sie einer Prüfung nach der Bekanntmachung vom 13. November 1875 vorgänglich sich unterwerfen.

Schleswig, den 7. Juli 1877.

Königliche Regierung.

Anhalt. Bekanntmachung, betr. die Aufbewahrung der Gifte.

Nachstehende Bestimmung der landespolizeilichen Verordnung von 24. Februar 1865:

"Heftig wirkende Drogen und Farbestoffe, wozu namentlich die verschiedenen Bleipräparate, Grünspan, Kupferund Zinkvitriol, Salz- und Schwefelsäure, Scheidewasser, Wismuth, Zinnober und sämmtliche kupfer- oder bleihaltige Farbestoffe gehören, müssen von den zu Nahrungsmitteln oder Speisewürzen dienenden Stoffen gänzlich abgesondert aufgestellt und mit besonderen, ausschliesslich für sie bestimmten Geräthschaften, Waagen, Löffeln, Mörsern u.s. w behandelt werden".

wird hierdurch mit dem Bemerken in Erinnerung gebracht, dass Zuwiderhandlungen gegen obige Vorschrift nach § 367, Ziffer 5, des Strafgesetzbuches mit Geldstrafe bis zu 150 Mark oder entsprechender Haft geahndet werden.

Zugleich machen wir den Ortspolizei-Verwaltungen hiermit zur Pflicht, die Befolgung der obigen Vorschrift streng zu überwachen.

Dessau, 24. Juni 1877.

Herzoglich Anhaltische Regierung. Abtheilung des Innern. Oelze.

Hamburg. Bekanntmachung, betr. Abänderungen der Arzneitaxe von 1875. Vom 13. Juli 1877.

Es wird hierdurch zur öffentlichen Kunde gebracht, dass vom Medicinal-Collegium Veränderungen und Zusätze zur Arzneitaxe von 1875 vorgelegt worden sind, welche auf Grund § 80 der Reichsgewerbeordnung von 1869 die Genehmigung des Senats erhalten haben. Es werden demnach die Apotheker verpflichtet, diese festgesetzten Veränderungen und Zusätze zur Arzneitaxe von 1875 in ihrem Betriebe nicht zu überschreiten. Chininum purum 1 Decigr. 15 Pf., Ch. bisulphuric. 1 Decigr. 15 Pf., Ch. bromat. 1 Decigr. 15 Pf., Ch. hydrochlor. 1 Decigr. 15 Pf., 1 Gr. 1 M. 30 Pf., Ch. sulphuric. 1 Decigr. 15 Pf., 1 Gr. 1 M. 15 Pf., Kalium jodatum 10 Gr. 85 Pf., Unguentum kalii jodati 10 Gr. 20 Pf.

Zusammenstellung

der vom

Directorium des deutschen Apotheker-Vereins publicirten Bekanntmachungen

und der

amtlichen Verordnungen und Erlasse*).

Nr. 9 bis 11.

Septbr. bis Novbr.

1877.

I. Bekanntmachungen des Directoriums.

Nachstehend bringe ich die Rückäusserung des Kgl. bayrischen Staatsministeriums des Innern für Kirchen- und Schulangelegenheiten und den Bericht des akademischen Senats der Universität Würzburg in Betreff des Antrags, die Errichtung von Lehrstühlen für Pharmacie an den Hochschulen, zur allgemeinen Kenntniss und bemerke dabei, dass die nächste Generalversammlung über die weiteren Schritte, welche in dieser Angelegenheit zu thun sein werden, berathen wird.

Das Directorium: Wolfrum, Vorsitzender.

München, den 19. September 1877.

K. Bayrisches Staatsministerium des Innern für Kirchen- und Schulangelegenheiten.

Nach Inhalt der Vorstellung vom März 1877 hat die im September v. J. abgehaltene Generalversammlung des deutschen Apothekervereins nachstehender Resolution einstimmig zugestimmt:

"Es bestehe in der pharmaceutischen Ausbildung eine offenbare Lücke, insofern als auf den Universitäten in den Vorträgen über Chemie und in den chemischen Laboratorien die Pharmacie zu wenig Berücksichtigung fände.

^{*)} Entnommen aus der Bunzlauer pharmaceut. Zeitung.

Um diese Lücke auszufüllen und einem Verfall der wissenschaftlichen Pharmacie vorzubeugen, halte die Generalversammlung die Trennung der Pharmacie von der Professur der allgemeinen Chemie und die Errichtung einer besonderen Lehrstelle für Pharmacie, verbunden mit einem pharmaceutischchemischen Laboratorium, welche Stelle wo möglich mit einem practischen Pharmaceuten zu besetzen wäre, für dringend geboten."

Das Directorium des deutschen Apothekervereins hat die Bitte gestellt, dieser für die Pharmacie wichtigen Angelegenheit Berücksichtigung zu Theil werden zu lassen.

Auf diese Vorstellung wird nach vorgängiger Einvernahme der medicinischen und philosophischen Facultäten, sowie der Senate der drei Landesuniversitäten Nachstehendes erwidert:

An den Hochschulen München und Erlangen bestehen etatsmässige Lehrstühle für Pharmacie, welche ordentliche Professoren inne haben, die aus dem Stande der approbirten Pharmaceuten hervorgegangen sind. Es bestehen ferner dort eigene pharmaceutische Laboratorien und pharmaceutische Sammlungen. Die Gelegenheit, in der Anfertigung chemischpharmaceutischer Präparate, sowie in der Ausführung forensischer, forensisch-polizeilicher und hygiënischer Untersuchungen sich zu üben, ist den studirenden Pharmaceuten in den chemischen Universitäts-, sowie in den pharmaceutischen Laboratorien gegeben, und wird ihnen dort auch die hiezu nöthige Anleitung ertheilt. Pharmaceutische Chemie wird nicht nur in jedem Semester angekündigt, sondern auch gelesen und von den studirenden Pharmaceuten besucht.

In Bezug auf die Hochschulen München und Erlangen dürfte daher die Resolution des deutschen Apothekervereins gegenstandslos erscheinen. Was den Wunsch derselben anbelangt, dass die Lehrstellen für Pharmacie an den Universitäten München und Erlangen wenn möglich mit practischen Pharmaceuten besetzt werden möchten, so kann die Erfüllung desselben für die Zukunft nicht zugesichert werden, weil bei der Besetzung von Universitätslehrstellen das Hauptgewicht

auf den Bildungsgang, die Lehrgabe und die wissenschaftlichen Leistungen gelegt werden muss.

Anders sind die Verhältnisse an der Universität Würzburg gelagert. Hier werden die zur Pharmacie gehörigen Fächer von den Vertretern der Chemie, Botanik, Mineralogie etc. gelehrt, da ein eigener Lehrstuhl für Pharmacie mangelt. Sowohl die medicinische und philosophische Facultät, als auch der Senat der K. Universität Würzburg halten aber diese Einrichtung für die zweckmässigere und haben den Antrag gestellt, die verlangte Einrichtung von Lehrstühlen der Pharmacie als überflüssig und sogar als dem Studium der Pharmaceuten schädlich abzulehnen. Die Gründe für diese Anschauung sind im Wesentlichen in dem in Abschrift hier anruhenden Berichte des Senates der K. Universität Würzburg vom 26. Juli d. J. entwickelt.

Das unterzeichnete Staatsministerium ist nicht gesonnen, die Lage des pharmaceutischen Unterrichtes an der Hochschule Würzburg zu verändern und derselben, entgegen dem einstimmigen Gutachten der Universitätsbehörden, einen eigenen Professor der Pharmacie aufzudrängen, da die principielle Frage über die zweckmässigste Einrichtung des pharmaceutischen Unterrichtes unter den Sachverständigen bestritten ist, für die Unterweisung der Pharmaceuten an der Hochschule Würzburg in anderer Art genügend gesorgt erscheint und jedenfalls die Einrichtungen an den Hochschulen München und Erlangen den Wünschen des deutschen Apothekervereins entsprechen.

Uebrigens würden auch zur Gründung einer eigenen Professur der Pharmacie und Einrichtung eines pharmaceutischchemischen Laboratoriums an der Hochschule Würzburg zur Zeit alle Mittel fehlen.

Aus dieser Erörterung wird das Directorium des deutschen Apothekervereins selbst erkennen, dass das unterzeichnete Staatsministerium auf die Vorstellung vom März 1877 zu einer weiteren Verfügung oder Einleitung keinen genügenden Anlass hat.

Würzburg, den 26. Juli 1877.

Bericht des akademischen Senats der k. Universität Würzburg zum k. Staatsministerium des Innern für Kirchen- und Schulangelegenheiten, betreffend die Einrichtung von Lehrstühlen für Pharmacie an den Hochschulen.

Durch höchsten Ministerial-Erlass vom 25. Mai d. J. wurde der Senat beauftragt, nach Einvernahme der medicinischen und der II. Section der philosophischen Facultät gutachtlichen Bericht zu erstatten über eine Vorstellung des Directoriums des Deutschen Apothekervereins vom März 1877, in welcher die Einrichtung von Lehrstühlen für Pharmacie an den Universitäten verlangt wird. Diese sollen durch Personen aus dem Stande der Apotheker besetzt und mit pharmaceutisch-chemischen Laboratorien verbunden werden, um, wie die Vorstellung sich ausdrückt, dem Verfall der wissenschaftlichen Pharmacie und der lückenhaften Ausbildung der Pharmaceuten vorzubeugen.

Die dem Senate nunmehr vorliegenden Facultätsberichte sprechen sich in wesentlich übereinstimmender Weise auf das Bestimmteste gegen diesen Antrag ebenso, wie gegen jeden Punkt seiner Motivirung aus, und der Universitätssenat seinerseits hat sich dieser Ablehnung einstimmig angeschlossen.

Da die Facultätsberichte hier beiliegen, glauben wir uns auf eine kurze Hervorhebung unserer wesentlichen Gesichtspunkte beschränken zu dürfen.

Mit Recht heben die Facultätsberichte hervor, dass der Verfall der sogenannten wissenschaftlichen Pharmacie nicht ein beunruhigendes Zeichen des Rückschrittes, sondern vielmehr ein erfreulicher Beweis des Fortschrittes der hier einschlägigen Wissenschaft ist. Wenn früher, zu einer Zeit, wo die älteren der Antragsteller noch in der Lehre waren, die Zubereitung der Medicamente nach alterthümlichen, langen Recepten der Aerzte complicirte Manipulationen und zuweilen ausgedehntere chemische und botanische Kenntnisse erforderte, so haben die neuen Forschungen auf dem Gebiete der Arzneiwissenschaft und der Chemie einen Umschwung herbeigeführt,

durch den die Beschäftigung des Apothekers wesentlich vereinfacht wird: ein grosser Theil der früheren Medicamente ist aus dem "Arzneischatz" gänzlich verschwunden, von der Mehrzahl der übrigen werden die wirksamen Bestandtheile in chemisch reiner Form von Fabriken dargestellt, von den Aerzten verordnet und von den Apothekern nach gesetzlich vorgeschriebenen Normen dispensirt. Es scheint, dass diese Vereinfachung ihres Gewerbes den Antragstellern den Eindruck eines Verfalles macht. Zugegeben ist allerdings, dass der Apotheker gegenwärtig mehr, als es früher der Fall war, in die Stellung eines Kleinkaufmanns gedrängt wird; aus dieser würde ihn aber eine handwerksmässige Abrichtung, wie sie in der Vorstellung des Apothekervereins im Grunde doch verlangt wird, nicht befreien, vielmehr würde eine solche nur dazu beitragen, einen wirklichen Verfall des Apothekerstandes herbeizuführen. Einem solchen wird nur dadurch vorgebeugt, eine Hebung des Standes nur dadurch ermöglicht werden, dass die Apotheker sich in die durch den Fortschritt der Wissenschaft neu geschaffene Lage fügen und den in sie gestellten Forderungen gerecht werden. Trotz der angedeuteten Vereinfachung des Apothekerwesens erfordert dieses auch jetzt noch, wenn es den gesetzlichen Anordnungen entsprechend gehandhabt werden soll, einen aus wissenschaftlicher Grundlage entspringenden Einblick in chemische Processe, eine auf derselben Grundlage ausgebildete Fertigkeit in mannigfaltigen Manipulationen und unter Umständen bestimmte botanische, selbst mikroskopische Kenntnisse.

Diese wissenschaftlichen Grundlagen seiner Fachbildung würden dem jungen Pharmaceuten ein als Professor der Pharmacie angestellter Apotheker gewiss nur in sehr mangelhafter Form, wenn überhaupt, darbieten können, jedenfalls würde der studirende Pharmaceut auf diese Art die Wissenschaft aus zweiter Hand, statt aus der ersten, der des wissenschaftlichen Fachmannes empfangen; selbst die für die practische Thätigkeit des Apothekers nothwendigen Hinweise auf bestimmte Anwendungen wissenschaftlicher Sätze und die Uebungen im chemischen Laboratorium wie am Mikroskop werden die Pro-

fessoren für Chemie und Botanik in einfacherer und leicht verständlicher Form gewähren können, als ein Professor der Pharmacie. Wollte man den studirenden Pharmaceuten aber zumuthen, neben den Vorlesungen aus Chemie, Physik, Botanik und den damit verbundenen praktischen Cursen auch noch solche der speciellen Pharmacie zu besuchen, so drängt sich die Frage auf, wie in den drei kurzen Studiensemestern die Zeit der ohnehin schon mit Lehrstoff überbürdeten Pharmaceuten auch zur Bewältigung dieser neuen und bei unseren Einrichtungen ganz überflüssigen Beschäftigungen gewonnen werden sollte.

Aus diesen, in den Facultätsberichten ausführlich dargelegten Gründen beehrt sich der Senat an das Kömigliche Ministerium ganz gehorsamst den Antrag zu stellen:

"Die verlangte Einrichtung von Lehrstühlen der Pharmacie wolle als überflüssig und sogar als dem Studium der Pharmaceuten schädlich abgelehnt werden".

In weiterer Uebereinstimmung mit den Facultätsgutachten finden wir uns schliesslich veranlasst, auf einen, die pharmaceutischen Studien berührenden Uebelstand hinzuweisen, der nicht den Universitäten, sondern den Apothekenbesitzern, also gewiss auch den Mitgliedern des Apothekervereins, zur Last Dieser Uebelstand liegt in dem immermehr überhand nehmenden Mangel an derjenigen Vorbildung, welche die Pharmaceuten mit auf die Universität bringen sollten. eine sehr geringe Zahl von Lehrherren scheint die gesetzlichen Vorschriften über die Behandlung der Lehrlinge zu befolgen und noch laxer scheinen die Bestimmungen über die Gehülfenprüfung gehandhabt zu werden. Die Lehrlinge werden offenbar durch rein mechanische Arbeiten und als Ladengehülfen ausgenutzt, es wird ihnen weder Zeit noch Gelegenheit geboten, das geringe Maass von Kenntnissen sich anzueignen, welches sie auf die Universität mitbringen sollten, den meisten fehlen die elementarsten Kenntnisse in der Chemie, Physik und Botanik und sogar die Mehrzahl der Drogen und ihrer gewöhnlichen Handelsform ist ihnen unbekannt. Einen sehr grossen Theil der kurzen Studirzeit muss der Pharmaceut

daher auf die nachträgliche Erlernung von Dingen verwenden, welche er sich in den langen sechs Lehrlings- und Gehülfenjahren spielend hätte aneignen können.

Wir sind überzeugt, dass der Deutsche Apothekerverein, wenn er die Hebung seines Standes ernstlich anstrebt, ein lohnendes Feld seiner Thätigkeit finden würde, wenn er es seinen Mitgliedern zur Pflicht machte, ihren Lehrlingen und Gehülfen Zeit und Gelegenheit zu ausreichender Vorbildung für das Universitätsstudium zu geben.

Ehrerbietigst gehorsamst

Dr. M. Lexer.

Kölbel.

Die Hagen-Buchholz'sche-Stiftung betreffend.

Die Preisfrage pro 1876/77 lautete: "Die neueren Untersuchungen scheinen zu zeigen, dass der feste Chlorkalk eine andere chemische Zusammensetzung habe, als seine Auflösung. Es werden Versuche gewünscht, welche geeignet sind, diese Frage zu entscheiden."

Auf diese Frage ist nur eine Arbeit mit dem Motto: "Beharrlichkeit führt zum Ziel" eingegangen, deren Verfasser aber die Frage gar nicht verstanden oder falsch aufgefasst hat. Statt vergleichender Versuche z. B. über die Einwirkung von Chlorgas auf festes Kalkhydrat und auf Kalkmilch giebt er nur eine Darstellung der Ansichten von Kalb, Stahlschmidt und Göpner, und tadelt schliesslich gewissermaassen die Fragestellung. Das unterzeichnete Amt hat sich deshalb nicht für Prämiirung der Arbeit erklären können.

Als neue Preisarbeit für das Jahr 1877/78 geben wir folgende:

"Von den Verbindungen des Chinins mit den Säuren des Arsens ist bis jetzt nur das arseniksaure Chinin bekannt. Ein Präparat, welches als arseniksaures Chinin ausgegeben wurde, erwies sich als ein mechanisches Gemenge von Chinin und arseniger Säure. Um die Frage zu entscheiden, ob überhaupt eine chemische Verbindung zwischen Chinin und arseniger Säure existirt, sind umfassende Versuche zur Herstellung einer solchen Verbindung anzustellen und eventuell die Eigenschaften und die Zusammensetzung derselben anzugeben."

Die Arbeiten sind ohne Namen, aber mit einem Motto versehen an den mitunterzeichneten Apotheker W. Danckwortt in Magdeburg vor dem 1. August 1878 france einzusenden. Dasselbe Motto hat das versiegelte curriculum vitae zu tragen, dem die Zeugnisse über den Bildungsgang beizufügen sind.

Das Vorsteheramt der Stiftung:

W. Danckwortt. Dr. Th. Geiseler. Dr. Rammelsberg. H. Trommsdorff. Dr. Wilms.

Die Meurer-Stiftung betreffend.

Die Preisarbeit pro 1876/77 war: "Löslichkeitsverhältnisse der Salicylsäure in Wasser, Weingeist und verdünntem Weingeist bei verschiedenen Temperaturgraden (etwa bei 5, 10, 15, 20 und 30°C.) nebst Angabe der Fabrik, von welcher dieselbe dargestellt ist nnd Angabe der äusseren Eigenschaften."

Ausser einer Arbeit, die nicht zur Concurrenz kommen konnte, weil sie zu spät eingegangen war und der Verfasser sich genannt hatte, waren fünf Arbeiten eingegangen. Die Hauptschwierigkeit der Arbeit lag darin, dass die Salicylsäure flüchtig ist, und sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Die Arbeit mit dem Motto: "nullum diem nisi lineam" hatte darauf keine Rücksicht genommen, es war gar nicht zu ersehen, wie der Verfasser seine Resultate gewonnen hatte, sie war überhaupt sehr dürftig und kurz (2 halbe Folioseiten), so dass wir ihr keinen Preis zuerkennen konnten.

Die Arbeit mit dem Motto: "Kannst Du nicht Allen gefallen durch Deine That und Dein Kunstwerk, mach' es nur Wenigen recht; Vielen gefallen ist schlimm" hatte zwar auch die Hauptschwierigkeit nicht erkannt, sie war aber fleissig und ziemlich umfangreich abgefasst, und wurde ihr der dritte Preis zuerkannt. Verfasser ist Richard Bauroth, in der Lehre bei Herrn Hofapotheker Brockmann in Arnstadt.

Die Arbeit mit dem Motto: "In den Ocean schifft mit tausend Masten der Jüngling; still auf gerettetem Brett treibt in den Hafen der Greis" ist sehr umfangreich, mitunter etwas breit. Sie hat die angedeutete Schwierigkeit erkannt und geht in Folge dessen sehr vorsichtig beim Austrocknen des ungelösten Rückstandes zu Werke. Sie hat sehr viel Versuche angestellt, namentlich in Betreff verschiedener Verdünnungen des Weingeists mit Wasser. Der Arbeit ist der zweite Preis zuerkannt. Verfasser ist Georg Kassner, in der Lehre bei Herrn Apotheker Schneider in Sprottau.

Auch die Arbeit mit dem Motto: "Unser Wissen ist Vermuthung, unser Thun ist Streben" hat die Schwierigkeit erkannt, und in Folge dessen die Menge der gelösten Säure durch Titriren mit Kalilauge bestimmt. Die Arbeit ist sehr gut abgefasst und umfasst namentlich mehrere Sorten Salicylsäure. Der Verfasser erhält auch den zweiten Preis, und ist derselbe Peter Joseph Klein, in der Lehre bei Herrn Apotheker Dr. Engel in Brauweiler.

Ganz hervorragend ist die Arbeit mit dem Motto: "nil sub sole novum". Der Verfasser hat die Hauptschwierigkeit richtig erkannt und darum ebenfalls titrirt, er hat aber auch die Löslichkeit direct bestimmt in einem sehr sinnreich erdachten und ausgeführten Apparat, der sich auch für andere ähnliche Zwecke empfehlen dürfte. Ausserdem ist die Arbeit sehr gut, die Zeichnungen sind ausgezeichnet, sie ist kalligraphisch sehr schön geschrieben, und die ganze Anordnung und Ausführung musterhaft. Der Verfasser erhielt den ersten Preis und mehrere Herren haben noch privatim eine kleine Summe zusammengebracht, um die musterhafte Arbeit durch eine Extraprämie anzuerkennen. Der Verfasser ist Fritz Miller, Lehrling bei den Hofapothekern Gebrüder Framm in Wissmar; derselbe, der schon im vorigen Jahre durch

seine ausgezeichnete botanische Arbeit den ersten Preis errungen hatte.

Als Preisarbeit für das Jahr 1877/78 geben wir folgende: "Bekanntlich entwickelt das nach der Pharm. German. mit Ammoniak gefällte Eisenoxydhydrat schon vor dem Trocknen, viel mehr nachher, bei dem Auflösen in Säuren Gasbläschen. Es werden Versuche über die Natur und den Ursprung dieses Gases und Vorschläge zu dessen Verhinderung gewünscht."

Die Arbeiten sind ohne Namen, aber mit einem Motto versehen, an den mitunterzeichneten W. Danckwortt in Magdeburg gut geschrieben vor dem 1. August 1878 franco einzusenden. Dasselbe Motto hat das curriculum vitae mit dem Atteste des Lehrherrn über selbstständige Arbeit zu tragen:

Die Prüfungs - Commission:

W. Danckwortt. D. Herzog. L. Leiner. Wolfrum.

Gehülfen-Unterstützungs- und Pensions-Casse.

Die Generalversammlung bewilligte in der Sitzung vom 6. Septbr. zu Leipzig nachfolgende Unterstützungen resp. Pensionen.

I. pro 1878: 1. Bahll-Wittenburg 300. M., 2. Broagger Wtw. Kappeln 150 M., 3. Brunnemann-Dresden 240 M., 4. Eckhard-Niederselters 120 M., 5. Ehrlich-Liebau 300 M., 6. Elsner-Posen 260 M., 7. Fritsch-Landsberg 200 M., 8. Graf-Kölln b. Meissen 180 M., 9. Hagen-Flensburg 150 M., 10. Hart-Königsberg 150 M., 11. Hederich-Untersiemau 200 M., 12. Kintzmann-Feterow 300 M., 13. Jewarowsky-Pr. Holland 100 M., 14. Kleinmann-Niedeggen 300 M., 15. Köhn-Wieda 240 M., 16. Kalb-Regensburg 200 M., 17. v. Lucas-Regensburg 150 M., 18. Leiner-Elbing 75 M., 19. Lieblein Wtw.-Fulda 75 M., 20. Langenfeld-Seidnitz 240 M., 21. Lindisch-Orten-

burg 200 M, 22. Matthias Wtw.-Brieg 75 M., 23. Mayhöfer-Angerburg 150 M., 24. Müller Wtw. gb. Ochert-Berlin 150 M., 25. Neumann-Goldap 210 M., 26. Oer-Borau 75 M., 27. Rückert-Darmstadt 200 M., 28. Speier-Breslau 150 M., 29. Steiner-Untermerzbach 200 M., 30. Strebelow-Pelplin 150 M., 31. Thompson-Scharmbeck 300 M., 32. Tilesius-Hirschberg 270 M., 33. Totz-Treptow a. d. Rega 180 M., 34. Wilhelmi-Xanten (aus Webers Legat) 75 M., 35. Wolckow-Marlow 240 M., 36. Wolff-Lügde 240 M., 37. Zierl-Reichenhall 150 M., Summa 6945 M.

II. Für Theilhaber der ehemaligen süddeutschen Gehülfen-Pensions-Casse: in Summa 562 M. 50 Pf.

III. Nachträglich für das Jahr 1877 an: Hederich-Untersiemau 60 M., Rückert-Darmstadt 50 M.

Münster.

Dr. Wilms,

z. Z. Director d. Gehülfen - Unterstützungscasse.

Bekanntmachung, die Stipendiencasse betreffend.

Die Generalversammlung in Leipzig hat für das Jahr 1878 folgende Stipendien bewilligt:

a) Aus der Brandes-Wackenroder Stiftung und dem Stipendienfond des Vereins je 150 Mark an nachfolgende Herren: 1. Carl Amthor-Gotha, 2. Carl Aufsberg-Tann, 3. Carl Biel-Bergen, 4. Joh. Drösz-Dresden, 5. Friedrich Fritsch-Stolp, 6. Carl Geyer-Dresden, 7. Ernst Grimm-Breslau, 8. Wilh. Guenste-Wettern, 9. L. Haack-Naumburg, 10. Guido Hüttig-Wettersdorf, 11. Gust. Husse-Breslau, Rud. Kastropp-Salmünster, 13. E. Kempe-Annaberg, 14. Max Kessler - Lehesten, 15. Fr. Kisselbach - Witzenhausen, 16. Max Klapper-Schildberg, 17. Franz Klippgen-Annaberg, 18. Wilh. Laske - Fast, 19. Adolf Matthies - Hannover, 20. Balduin Michael-Naunhof, 21. Th. Michaelis-Stettin, 22. Georg Müller-Dresden, 23. Paul Nickse-Perleberg, 24. Marcus Paul-Seitenhain, 25. Conr. Poppo - Naumburg, 26. Alwin Scherbel -Brunn, 27. Herm. Serger-Guhlsdorf, 28. Carl Taeger-Magdeburg, 29. Julius Voigt-Kiel, 30. Arnold Wolff-Oppeln, 31. Samuel Zluhan-Göppingen.

- b) Aus der Müller-Stiftung, nach Bestimmung des Hrn. Medicinalrath Dr. Müller: ein Stipendium von 150 M. an Herrn Arthur Müller in Leipzig.
- c) Aus dem Weber'schen Legat die Prämie von 75 M. an Paul Lueg aus Schwelm, Lehrling bei Hrn. Baumeister in Inden.

Die Auszahlung erfolgt in der zweiten Hälfte des Januar 1878 durch den Cassendirector Hrn. Dr. Brunnengräber in Rostock gegen Quittung, wozu den betr. Herren die Zahlungsanweisung auch durch den Unterzeichneten rechtzeitig zugehen wird. Wohnungswechsel ist bis ult. December anzuzeigen, Meldungen für die im nächsten Jahr zu bewilligenden Stipendien sind vor dem 1. Juli 1878 ebenfalls an den Unterzeichneten zu richten, auch haben alle diejenigen Herren, deren Bewerbung in diesem Jahre keine Berücksichtigung hat finden können, sich von Neuem zu melden, falls sie auf die nächste Vertheilung reflectiren. Die betreffenden Papiere werden nur auf Wunsch zurückgesandt.

Hamburg, den 6. October 1877.

Th. Wimmel, d. Z. Director der Stipendienfonds.

II. Amtliche Verordnungen und Erlasse. Deutsches Reich.

Preussen. Circ.-Verf., betr. die Nachprüfung der Apothekergehülfen.

Durch die Instruction für das Verfahren bei Apothekenrevisionen vom 21. October 1819 ist in Ausführung des Titel II. der Apothekerordnung vom 11. October 1801 angeordnet worden, dass bei Gelegenheit der gedachten Revisionen nicht nur die Lehrlinge, sondern auch die Gehülfen einer Prüfung in der pharmaceutischen Chemie und Botanik unterzogen werden und eine Probe von ihrer Handschrift zu den Acten geben sollen. Es ist in Frage gekommen, ob diese Anordnung auch noch jetzt zu befolgen sei, nachdem die ordentlichen Prüfungen, welche dem Erwerb der Qualification als Apothekergehülfe und der Approbation als Apotheker vorausgehen müssen, auf Grund der reichsgesetzlichen Vorschriften durch die Reichsbehörden in einer, die volle Befähigung zu den gedachten Berufsstellungen sichernden Weise einheitlich geordnet worden sind. Ich nehme keinen Anstand, hinsichts der den Commissarien für die Apothekenrevisionen auferlegten Verpflichtung zur Prüfung der Apothekenge hülfen bei Gelegenheit jener Revisionen die erhobene Frage zu verneinen, und genehmige daher, dass diese Prüfung fernerhin unterbleibt. In Betreff der Lehrlinge bewendet es dagegen bei den gedachten Vorschriften.

Berlin, den 27. September 1877.

Der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten. Falk.

- Bek., betr. die Anwendung giftiger Farben. Obwohl es durch die Fortschritte der Chemie gelungen ist, arsenik- und agtere gifthaltige Farben vollkommen zu ersetzen, so werden jene noch immer häufig so verwendet, dass dadurch Beschädigung der menschlichen Gesundheit und selbst der Tod herbeigeführt wird. Dies ist vorzugsweise der Fall beim Bewohnen von Zimmern, deren Wände mit Arsenikfarbe bemalt oder mit arsenikhaltigen Tapeten beklebt oder in denen arsenikhaltige Rouleaux und Fenstervorsetzer vorhanden sind; bei Benutzung derartiger Drahtglocken zum Bedecken von Speisen, beim Tragen von Kleiderstoffen, künstlichen Blumen und Blättern, auf denen die Arsenikfarben oft so locker aufliegen, dass sie beim Gebrauch sich ablösen; beim Genuss von Zucker- und anderen Esswaaren, welche mit Arsenikfarben bemalt sind; beim Gebrauch derartigen Spielzeugs u. s. w. Die daraus entstehenden Vergiftungen geben sich nicht immer durch die bekannteren, plötzlich auftretenden heftigen, oft schnell den Tod herbeiführenden Krankheitserscheinungen zu erkennen, sondern oft auch, — wie namentlich bei dem Bewohnen arsenikgefärbter Zimmer, — durch ein lange dauerndes, spät erst tödtlich endendes Siechthum. Das Polizei-Präsidium erachtet es für Pflicht, das Publikum wiederholt an die Gefahren, welche der Genuss und anderweitige Gebrauch von Gegenständen, die mit Giftfarben gefärbt sind, für Leben und Gesundheit mit sich führen, zu erinnern; Fabrikanten und Händler aber bezüglich des Anfertigens und Feilhaltung derartiger Gegenstände auf die Bestimmungen der §§ 324 — 326 des Strafgesetzbuches hinzuweisen.

Berlin, den 7. October 1877.

Königliches Polizei-Präsidium. von Madai.

Württemberg. Verfügung des K. Med.-Collegiums, betr. die Abänderung der Arzneitaxe. Vom 2. Juli 1877.

Mit Rücksicht auf die in den letzten Monaten eingetretene ausserordentliche Preissteigerung von Chininsalzen werden die Preisansätze der Arzneitaxe pro 1877 wie folgt abgeändert: Chinin. bisulfuric. 0,1 gr. 12 Pf., 1,0 gr. 100 Pf.; Chin. hydrochloric. 0,1 gr. 15 Pf., 1,0 gr. 120 Pf.; Chin. sulfuric. 0,1 gr. 12 Pf., 1,0 gr. 100 Pf.

[—] Verfügung des Ministeriums des Innern in Betreff der Reibfeuerzeuge. Vom 15. Juni 1877.

Auf Grund des § 368 No. 8 des Strafgesetzbuchs für das Deutsche Reich werden unter gleichzeitiger Hinweisung auf die Bestimmungen der Feuerpolizeiordnung vom 21. December 1876 (Reg.-Bl. S. 513), insbesondere § 1 bis 3, § 7 Absatz 1, 2 und 4, § 8, § 23, § 35 und 36, in Betreff der Reibfeuerzeuge nachstehende besondere Vorschriften ertheilt:

^{§ 1.} Für die Versendung müssen die Reibfeuerzeuge und sonstige ähnliche Zündmittel in den Portionen, wie sie

zum Kleinverkauf kommen, in gut schliessende unmangelhafte Hülsen von Holz oder starkem Papier gebracht, mit den Hülsen in gut schliessende hölzerne Kisten von mindestens 2 Centimeter Dicke verpackt und die leeren Zwischenräume in den Kisten mit lockeren weichen Materialien, wie trockenem Sägemehl, Kleie u. dergl. ausgefüllt werden. Der Frachtfuhrmann ist auf die Feuergefährlichkeit der Waare aufmerksam zu machen und es ist auf den Kisten und in dem Ladschein der Inhalt durch das Wort "Reibfeuerzeuge" zu bezeichnen.

- § 2. Bei dem Kleinverkauf sind die Zündmittel in den in § 1 vorgeschriebenen Hülsen zum Verkauf zu bringen. Hinsichtlich der feuersicheren Verwahrung der für den Verkauf oder für die Benutzung bestimmten Vorräthe wird auf die Bestimmung in § 367 No. 5 und 6 des Strafgesetzbuchs für das Deutsche Reich verwiesen. Ausserdem sind für die Aufbewahrung solche Orte zu wählen, welche für Kinder nicht zugänglich sind.
- § 3. Das Verschleudern oder Wegwerfen von Zündhölzern, an welchen noch Zündstoff haftet, ebenso das Wegwerfen brennender Zündhölzchen ist sorgfältig zu vermeiden.
- § 4. Uebertretungen der vorstehenden Vorschriften, soweit nicht § 367 No. 5 und 6 des Strafgesetzbuchs für das Deutsche Reich Platz greift, unterliegen der Strafbestimmung des § 368 No. 8 des Strafgesetzbuchs für das Deutsche Reich.

Anzeigen:

Von dem durch seine schriftstellerischen Arbeiten und seine lehramtliche Thätigkeit an der Universität zu Jena auch in weiteren Kreisen bekannten Professor Ernst Hallier erscheint Ende October dies. J. im W. G. Korn'schen Verlage zu Breslau ein

Handbuch der systematischen Botanik mit zahlreichen, vom Verfasser gezeichneten Abbildungen.